



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

KAISU PAUKKERI
KIERRÄTYSKUMISTA JA POLYPROPEENISTA VALMISTETUN
FILAMENTIN SOVELTUVUUS 3D-TULOSTAMISEEN

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 5. lokakuuta
2016

TIIVISTELMÄ

KAISU PAUKKERI: Kierrätyskumista ja polypropeenista valmistetun filamentin soveltuvuus 3D-tulostamiseen
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, 43 sivua, 5 liitesivua
Marraskuu 2016
Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Tekniset polymeerimateriaalit
Tarkastaja: professori Jyrki Vuorinen

Avainsanat: kierrätyskumi, polypropeeni, 3D-tulostus, FDM

3D-tulostaminen tuo paljon vapauksia kappaleiden suunnittelemiseen ja valmistamiseen. Kierrätyskumin ja 3D-tulostamisen yhdistäminen tuo ekologisuuden lisäksi uusia ulottuvuuksia käytettyjen renkaiden kierrätykseen. Kierrätyskumin lisäämisellä kestopuoviin tavoitellaan edullisempaa hintaa ja iskulujuuden parantamista. Työn tavoitteena on sekoittaa käytettyjen autojen renkaista hienonnettua kumimursketta (GTR, Ground Tyre Rybber) kestopuoviin ja valmistaa seoksesta 3D-tulostamiseen soveltuvaa filamenttia.

3D-tulostaminen on valmistustapa, jossa kappale valmistetaan kerroksittain kolmiulotteisen mallin mukaan. Yleisin 3D-tulostuksessa käytettävä, pursotukseen perustuva valmistusmenetelmä (FDM, Fused Deposition Modeling), vaatii materiaalilta sulatyöstettävyyttä ja puristuslujuutta. FDM:llä tulostetun kappaleen toiminnallisuutta voidaan parantaa lisäämällä filamenttiin partikkeleita tai kuituja. Tässä diplomityössä filamenttiin lisättiin GTR:ää ja pyrittiin arvioimaan sen vaikutuksia materiaalin ominaisuuksiin. Työn teoreettisessa osuudessa käsitellään tarkemmin polypropeenin (PP:n) ja GTR:n keskinäistä sekoittamista, komponenttien välisen adheesion parantamista sekä GTR:n lisäämisen vaikutuksia PP:n ominaisuuksiin. 3D-tulostamisesta käsitellään valmistetun kappaleen rakennetta, pinnanlaatua ja käytettyjä materiaaleja.

Diplomityön kokeellisen osuuden perusteella kumia pystytään sekoittamaan kestopuoviin. Tässä työssä käytettävä sekoitussuhde oli 50 % PP:a, 40 % GTR:ää ja 10 % maleiiniinhydridillä oksastettua styreeni-eteenibuteeni-styreeniä (SEBS-g-MA:ta). Materiaaleista valmistettiin 3D-tulostamiseen soveltuvaa filamenttia kaksiruuviekstruuderilla sekä testimateriaalia kaksiruuvisella minisekoittimella (DSM:llä). Näitä materiaaleja testattiin kapillaarireometrillä, termogravimetrisellä analyysillä (TGA:lla), differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrialla (DSC:llä) sekä vetokokeella. Filamentin valmistamisessa havaittiin, että sekoituslämpötila ei saa nousta liian korkeaksi ja että optimaalinen sekoituslämpötila on 180 °C. Lisäksi kaksiruuviekstruuderiiin kannattaa lisätä kaasunpoistovyöhyke ja gravimetrisen syöttö, jotta turpoamista voidaan minimoida ja parantaa GTR:n sekoitettavuutta. Kumipartikkelit ja lisäaineet vaikeuttavat seoksen prosessoitavuutta. DSC:llä tehtyjen mittausten mukaan GTR:n lisääminen ei vaikuta merkittävästi PP:n termisiin ominaisuuksiin. 40 % GTR:ää sisältävä filamentti luokitellaan kestopuoviksi, koska murtovenymä on pienempi kuin 100 %. Testeissä havaittiin myös 40 % GTR:ää sisältävää filamenttia on mahdollista käyttää FDM:ssä. Työn perusteella havaittiin, että filamentin laatua pitäisi parantaa, mikäli kierrätyskumin hyödyntämistä 3D-tulostamisessa halutaan kehittää.

ABSTRACT

KAISU PAUKKERI: 3D-printing of filaments made of recycled rubber/polypropylene blend

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 43 pages, 5 Appendix pages

November 2016

Master's Degree Programme in Materials Science

Major: Technical Polymer Materials

Examiner: Professor Jyrki Vuorinen

Keywords: recycled rubber, polypropylene, 3D-printing, FDM

3D-printing provides new possibilities for product design and production. It is ecological to use recycled rubber in 3D-printing and it enables new approaches for recycling of them. The main benefits of compounding recycled rubber with thermoplastics are improved impact strength and reduced overall cost. The purpose of this thesis is to blend pulverized ground tyre rubber (GTR) with polypropylene (PP) in order to manufacture filament applicable to 3D-printing.

3D-printing is a manufacturing process in which digital 3D-model is used to build a part layer by layer. Fused deposition modeling (FDM) is the most used 3D-printing technique. Printed materials must have adequate compression strength and molten state processability. It is possible to improve the functionality of printed parts by adding particles or fibers into the filament. In this work, GTR was added into PP filament and the changes in material properties were examined. The theoretical part of this thesis presents the properties of used materials, mixing of PP with GTR and improvement of adhesion. In the 3D-printing section, typically used materials, principle of FDM, properties of sample structure and the effects on surface quality are presented.

Based on the experimental part of this thesis, the GTR can be blended with PP. The mixing ratio was 50 % PP, 40 % GTR and 10 % maleated styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS-g-MA). The filament for 3D-printing was manufactured by twin-screw extruder and the samples for characterization by twin-screw micro-compounder (DSM). The samples were tested by capillary rheometer, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile testing. While manufacturing the filament, it was noticed that the compounding temperature should not be too high, and the blending temperature of 180 °C was tested to be optimal. It is suggested to add gravimetric feeding and degassing sections into the extruder to minimize swelling and to get better miscibility. Recycled rubber and additives make the processability of the blend more difficult. There is no significant change in the thermal properties according to the DSC measurements. The blend containing 40 % of GTR is classified as plastic because the elongation at break is smaller than 100 %. According to the results of this thesis, it is possible to use the blend of GTR and PP in FDM. However, the quality of the filament should be improved to increase the usability.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitekniikan laitoksella maaliskuis–marraskuussa 2016. Diplomityötä on osittain rahoittanut ARVI (engl. Material Value Chains), jossa diplomityö oli osa muovien kierrätystä.

Diplomityön tarkastajana toimi professori Jyrki Vuorinen ja ohjaajana tohtorikoulutettava Ville Mylläri. Kiitoksia heille työn aiheesta ja ohjaamisesta. Kokeellisesta osuudesta kiitokset kuuluvat Sanna Siljanderille, Maija Järventaustalle ja Pekka Laurikaiselle. 3D-tulostamisesta haluan kiittää Castor:n Juha Koljosta ja Prentan Riku Rusasta.

Erityiskiitokset kuuluvat aviomiehelleni Raunolle, perheelleni sekä ystävilleni. Kiitos kaikesta saamastani tuesta ja kannustuksesta. Suuret kiitokset myös lastenhoitajille, jotka mahdollistitte tämän työn tekemisen.

Tampereella, 18.11.2016

Kaisu Paukkeri

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	MATERIAALIT	2
2.1	Hienojakoinen kumirouhe	2
2.2	Muovit.....	3
2.3	Termoplastiset elastomeerit (TPE:t).....	5
2.4	Termoplastiset vulkanaatit (TPV:t)	7
2.5	Kompatibilisaattorit	8
3.	POLYPROPEENIN JA KIERRÄTYSKUMIN SEKOITTAMINEN	9
3.1	Kierrätyskumin lisäämisen vaikutus ominaisuuksiin	9
3.2	Yhteensovittaminen ja lisäaineet	10
4.	3D-TULOSTAMINEN	12
4.1	Materiaa lisäävä pursotusmenetelmä (FDM)	12
4.1.1	FDM:n toimintaperiaate	13
4.1.2	Kappaleen rakenne ja pinnanlaatu	15
4.1.3	Käytettävät materiaalit	17
4.2	Kumit 3D-tulostamisessa	18
5.	FILAMENTIN VALMISTAMINEN.....	21
5.1	1. vaihe: Kaksiruuviekstruuderit	21
5.2	2. vaihe: Kaksiruuvinen minisekoitin (DSM)	22
5.3	3. vaihe: Kaksiruuviekstruuderit	23
6.	MATERIAALIEN TUTKIMUSMENETELMÄT	25
6.1	Kapillaarireometri.....	25
6.2	Termogravimetrinen analyysi (TGA)	28
6.3	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC)	30
6.4	Vetokoe.....	31
7.	3D-TULOSTAMINEN KIERRÄTYSKUMILLA	34
7.1	Castor	34
7.2	Prenta	34
8.	YHTEENVETO.....	35
	LÄHTEET	37

LIITE A: KAPILLAARIREOMETRILLA MITATUT TULOKSET

LIITE B: TGA:LLA MITATUT TULOKSET

LIITE C: VETOKOKEEN TULOKSET

LYHENTEET JA MERKINNÄT

ABS	Akryylinitriilibutadieenistyreeni
BR	Polybutadieeni
CAD	engl. Computer-aided Design, tietokoneavusteinen suunnittelumalli
DSC	Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri
DSM	Kaksiruuvinen minisekoitin
EB	Eteenibuteeni
EPDM-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu eteeni-propeenikumi
FDM	engl. Fused Deposition Modeling, materiaa lisäävä pursotusmenetelmä
GTR	engl. Ground Tyre Rubber, autonrenkaista rouhittu kierrätyskumi
HDPE	Korkeantiheyden polyeteeni
IRR	Butyylikumi
LDPE	Matalantiheyden polyeteeni
MA	Maleiinianhydridi
NR	Luonnonkumi
OH	Hydroksyyli-ryhmä
PA	Polyamidi
PBT	Polybutyleenitereftalaatti
PC	Polykarbonaatti
PE	Polyeteeni
PLA	Polylaktidi
PMMA	Polymetyylimetakrylaatti
POM	Polyasetali
PP	Polypropeeni
PPSU	Polyfenyylisulfoni
PS	Polystyreeni
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PVA	Polyvinyylialkoholi
PVC	Polyvinyylikloridi
rpm	Kierrosta minuutissa
SBR	Styreenibutadieenikumi
SEBS	Styreeni-eteenibuteeni-styreeni
SEBS-g-MA	Maleiinianhydridillä oksastettu styreeni-eteenibuteeni-styreeni
SLS	Lasersintraus
STL	engl. Standard Triangle Format, kolmioista koostuva standardi tiedostomuoto
T_g	Lasisiirtymälämpötila
T_m	Sulamislämpötila
TGA	Termogravimetrinen analyysi
TPE	Termoplastinen elastomeeri
TPU	Termoplastinen polyuretaanielastomeeri
TPV	Termoplastinen vulkanaatti
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto
UV	Ultraviolettisäteily

1. JOHDANTO

Renkaiden komposiittirakenne koostuu kumeista, metalleista ja tekstiileistä. Autojen yleistymisen myötä renkaiden määräkin on lisääntynyt. Uudelleen käyttöön kelpaamattomia renkaita tulee vuosittain paljon. Vuonna 2012 on tullut rengasjätettä noin 1,4 miljardin renkaan verran [1]. Renkaiden tyypillisiä hävityspaikkoja ovat olleet kaatopaikat, mutta tänä päivänä Suomen jätelaki (646/2011) [2] ja Euroopan unionin neuvoston antama kaatopaikkadirektiivi (1999/31/EC) [3] kieltävät renkaiden viennin kaatopaikoille. Renkaiden keräys on Euroopassa tehokkaampaa kuin paperin ja muovin keräys. Vuonna 2012 Euroopassa kerättiin 95 % kaikista käytetyistä renkaista [4]. Murskatuista autonrenkaista vain 10 % voidaan käyttää uusien renkaiden valmistamiseen [5]. Loput 90 % eivät täytä renkaille asetettuja vaatimuksia, joten ne voidaan hyödyntää muihin käyttökohteisiin. Käytöstä poistettujen auton renkaiden mursketta voidaan sekoittaa puhtaisiin tai kierätettyihin polymeereihin [6].

3D-tulostaminen on ainutlaatuinen valmistustekniikka, joka mahdollistaa sellaisten muotojen valmistamisen, jotka eivät ole aikaisemmin olleet mahdollisia [7]. 3D-tulostaminen yhdistää monta erilaista tieteenalaa toisiinsa. Menetelmään liittyy ainakin materiaalitekniikkaa, konetekniikkaa, sähkötekniikkaa, säätötekniikkaa ja tietotekniikkaa. 3D-tulostamalla voidaan valmistaa kolmiulotteisia kappaleita mallin mukaan. Menetelmää käytetään usein yksittäisille ja monimutkaisille kappaleille. Yleisimmät pikamallinnusmenetelmät perustuvat ekstruusioon (alaluku 4.2.1). Materiaa lisäävä pursotusmenetelmä (FDM, Fused Deposition Modeling) on kehittynyt paljon 28 vuoden aikana. Tänä päivänä laitteiden hinnat ovat laskeneet ja tulostimia löytyy niin kouluista, kirjastoista kuin kodeista.

Kerroksittain muodostuvassa tulostuksessa voidaan käyttää pehmeää muovia, joka kovettuu tulostusalustaan osuessaan, raaka keksitaikinaa tai jopa eläviä soluja [7, s. 68]. Yleisin 3D-tulostettava materiaali on muovi. Yleisesti ajatellaan, että muovi on synonyymi halvalle materiaalille, mutta tulostuksessa käytettävät muoveista valmistetut filamentit eivät ole halpoja [7, s. 82].

Tässä työssä käydään yleisesti läpi 3D-tulostusta ja kierrätyskumin lisäämistä kesto-muovimatriisiin. Tarkemmin perehdytään FDM:ään ja autonrenkaista rouhitun kierrätyskumin (GTR:n, Ground Tyre Rubber) lisäämisestä polypropeeniin (PP:iin). Työn tarkoituksena oli valmistaa PP:a ja GTR:ää sisältävää filamenttia, jota on mahdollista käyttää FDM:ssä. Työ jakautuu teoreettiseen (luvut 2–4) ja kokeelliseen osuuteen (luvut 5–7).

2. MATERIAALIT

Yleisin käytössä oleva tulostusmenetelmä, FDM, asettaa materiaalille vaatimuksia: materiaalia pitää pystyä työstämään perinteisillä muovien prosessointitavoilla. Materiaalia prosessoidaan ennen tulostamista, koska tulostin käyttää filamenttia eli ohutta lankaa (luku 5), joka valmistetaan ekstruusiolla (luku 7). Näistä vaatimuksista johtuen kierrätyskumia sekoitetaan kestopuoviin. Kestomuovin ja kierrätyskumin seos on komposiittia, jossa materiaalit toimivat yhdessä, mutta eivät ole lienneet tai sulautuneet toisiinsa. Kestomuovi toimii matriisina, joka sitoo kumipartikkelit yhteen. Kierrätyskumia sekoittaessa kestopuoveihin seos luokitellaan joko muoviksi, termoplastisia elastomeeriksi (TPE:ksi) tai termoplastisia vulkanaatiksi (TPV:ksi).

Muovit ovat synteettisiä tai puolisynteettisiä suurimolekyyllisiä aineita, jotka koostuvat pitkistä polymeeriketjuista. Muoveja voidaan muokata lämmön ja paineen avulla. Elastomeereilla tarkoitetaan materiaaleja, jotka venyvät vähintään kaksinkertaiseen pituuteensa ja muodonmuutokset palautuvat nopeasti ulkoisen voiman poistuessa [8]. Kumiksi kutsutaan taas materiaalia, jossa molekyylien välillä on vulkanointireaktiossa syntyneitä ristisidoksia. Kumimainen materiaali koostuu pitkistä ketjuista, jotka ovat joustavia ja liikkuvia [9]. Pitkät ketjut muodostavat verkkomaisen rakenteen, jolla on sekä kumimaisia että kiinteän materiaalin ominaisuuksia. Pitkien ketjujen ansiosta rakenne on hyvin muodonmuutoskykyinen.

2.1 Hienojakoinen kumirouhe

Kumirouhetta saadaan murskaamalla käytöstä poistettuja kumituotteita. Tässä työssä käytetty kumirouhe, GTR, on peräisin käytetyistä renkaista. Renkaita käytetään esimerkiksi autoissa, trukeissa, traktoreissa, maansiirtokoneissa ja lentokoneissa. Taulukossa 1 on esitetty henkilö- ja kuorma-auton renkaiden komposiittirakenteiden koostumukset. Renkaiden valmistuksessa käytettävät kumit ja elastomeerit ovat luonnonkumi (NR), styreenibutadieenikumi (SBR), polybutadieeni (BR) ja butyylikumi (IRR) [10]. Renkaissa olevat kuidut toimivat lujittajina ja kantavina rakenteina ja ne valitaan käyttötarkoituksen mukaan. Kuidut voidaan valmistaa esimerkiksi tekstiilistä, teräksestä, lasista tai aramidista [10]. Kumin vulkanointiin käytetään taulukossa 1 olevia sinkkioksidia ja rikkiä [11]. Renkaiden valmistamisessa käytetyt lisäaineet pitävät sisällään täyteaineita ja vahvikkeiden sideaineita, esimerkiksi nokimustaa, savea ja piidioksidia [10].

Taulukko 1. Henkilö- ja kuorma-autojen renkaiden koostumus, perustuu lähteeseen [12]

Ainesosa	Henkilöauton rengas	Kuorma-auton rengas
Kumi/elastomeeri	47 %	45 %
Nokimusta	21,5 %	22 %
Metalli	16,5 %	25 %
Tekstiili	5,5 %	–
Sinkkioksidi	1 %	2 %
Rikki	1 %	1 %
Lisäaineet	7,5 %	5 %

Käytetyt autonrenkaat murskataan käyttökohteen mukaan riippuen tarvittavasta partikkelikoosta ja laadusta. Murskaaminen voidaan jakaa olosuhteiden mukaan kolmeen eri osaan: murskaaminen ympäröivässä lämpötilassa, murskaaminen vedessä ja kryogeeninen murskaus. Tässä työssä käytetty hienojakoinen kumirouhe, Hannemann HD C2, on murskattu kryogeenisesti. Kryogeenisessä murskaamisessa pulveroidaan etukäteen hienonnettuja ja murskattuja kumituotteita tai vulkanoituja ja vulkanoimatonta kumia [13]. Pulverointi tehdään iskuvoiman avulla hyödyntäen lasisiirtymälämpötilaa (T_g) ja sen läheisyydessä tapahtuvaa kumin lasittumista [14]. Kumin jäähdyttäminen T_g :n läheisyyteen tapahtuu nestemäisellä kaasulla, joka useimmiten on typpeä. Jäähdyttäminen voidaan tehdä ennen murskaamista esimerkiksi upottamalla tai murskaamisen aikana, jolloin nestemäinen tyyppi lisätään suoraan vasaramyllyyn. Nestemäisen tyyden käyttäminen nostaa käyttökustannuksia ja lisää työvaiheita, koska kumipartikkelit pitää kuivata murskaamisen jälkeen [5]. Kryogeenisesti murskaamalla saadaan pieniä partikkeleita (0,12–0,6 mm), jotka ovat säännöllisen lastumaisia, ohuita ja sileitä [14]. Partikkelit eivät sisällä ollenkaan kuituja eikä teräksiä [13]. Menetelmän tärkein etu verrattuna muihin murskausmenetelmiin on tuotantonopeus [15].

2.2 Muovit

Muovit ovat laaja joukko polymeerejä, jotka valmistetaan polymeroimalla monomeereja. Muovien ominaisuudet vaihtelevat suuresti ja ominaisuuksia voidaan räätälöidä molekyyllipainon ja sen jakauman, polaarisuuden, kiteisyyden ja lisäaineiden avulla. [16]

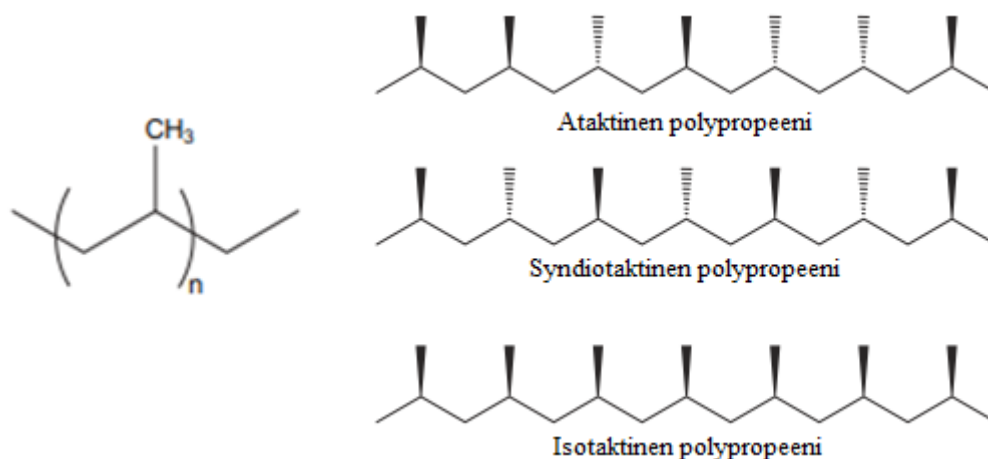
Muovit voidaan jaotella monella eri tavalla. Yksi tapa on jaotella muovit muovausominaisuuksien mukaan kesto- ja kertamuoveihin. Kestomuovit koostuvat lineaarista tai haaroittuneista polymeeriketjuista, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa heikoilla sekundaarisidoksilla. Heikot sidokset katkeavat paineen alla tai lämmitettäessä, jolloin kestumuovit sekä pehmenevät että sulavat ja niitä voidaan muotoilla uudelleen. Esimerkiksi polyeteeni

(PE), PP ja polyamidit (PA) ovat kestämuoveja. Kertamuoveja ei voida uudelleen muotoilla, koska perusraaka-aineen eli hartsin kovettumisreaktiossa syntyy pysyviä kemiallisia sidoksia. Syntynyt rakenne on verkkomainen, jota ei voida lämmön avulla uudelleen muovata. Kertamuoveja ovat esimerkiksi tyydyttymättömät polyesterit, epoksihartsit ja fenoli-formaldehydimuovit. [17]

Toinen tapa on jaotella muoveja käyttökohteiden mukaan: valtamuovit, tekniset muovit ja erikoismuovit. Valtamuoveihin lukeutuvat eniten käytetyt muovit, joita ovat polystyreeni (PS), PE, PP ja polyvinyylikloridi (PVC). Teknisiä muoveja käytetään koneiden rakenneosina ja ne kestävät kuormituksia ja rasituksia. Tärkeimpiä teknisiä muoveja ovat PA, polyasetaaali (POM), polykarbonaatti (PC), polybutyleenitereftalaatti (PBT), polymetyylimetakrylaatti (PMMA) ja styreenin kopolymeerit. Erikoismuovit ovat ylivertaisia joihinkin sovelluskohteisiin, mutta pienten valmistusmäärien takia ne ovat kalliita. [17]

PP on hiilestä ja vedystä koostuva lineaarinen polymeeri (kuva 1). PP:a valmistetaan Ziegler-Natta- ja metalloseenikatalyyteillä. Polymeerinä PP on kestävä, suhteellisen jäykkä, kevyt ja läpinäkyvä. PP:lla on hyvä kemikaalien kestävyys, mutta ilman lisäaineita PP:lla ei ole sään- ja säteilynkestoa. Korotetussa lämpötilassa PP:n mekaaniset ominaisuudet säilyvät suurimmalta osin ja hauraaksi PP muuttuu tyypillisesti -32 °C:ssa. Hiiliketjussa olevan metyyliryhmän sijainti vaikuttaa PP:n symmetrisyyteen ja siten vaikuttaa esimerkiksi kiteisyyteen, sulamispisteeseen ja kemikaalien kestävyys. Metyyliryhmien sijaintien mukaan PP:t jaetaan isotaktisiin, syndiotaktisiin ja ataktisiin molekyyleihin (kuva 1). PP:lle yleisin taktisuuden muoto on isotaktisuus, jossa metyyliryhmät ovat samalla puolella ketjua. Syndiotaktisessa molekyylissä metyyliryhmät ovat vuorotellen polymeeriketjun eripuolilla ja ataktisessa ryhmät ovat satunnaisesti sijoittuneet. Isotaktinen PP on kovaa ja kiteistä polymeeriä, jonka sulamispiste on korkea. Ataktinen PP on taas amorfista ja jokseenkin kumimaista materiaalia pienellä alueella. Syndiotaktinen PP on isotaktiseen verrattuna taipuisampaa ja muovattavampaa. [18, 19]

Tässä työssä käytetty PP Ineos 402-CB12 on iskunkestävä kopolymeeri [20]. Kopolymeeri koostuu vähintään kahdesta erilaisesta monomeerista, jotka on polymeroitu polymeeriksi. Iskunkestävyyttä PP:lle saadaan polymeroimalla siihen PE:ä [18, 21]. PP:n kopolymeereja valmistettaessa katalyyttinä käytetään metalloseenia [18]. Tällä PP:lla on hyvät virtaavuusominaisuudet ja vääntyily on vähäistä. Tyypillisiä sovelluskohteita INEOS 402-CB12:sta on ämpärit, säiliöt, laatikot, kotitaloustavarat ja lelut.



Kuva 1. Polypropeenin rakenne ja kolme erilaista stereoisomeeria [19].

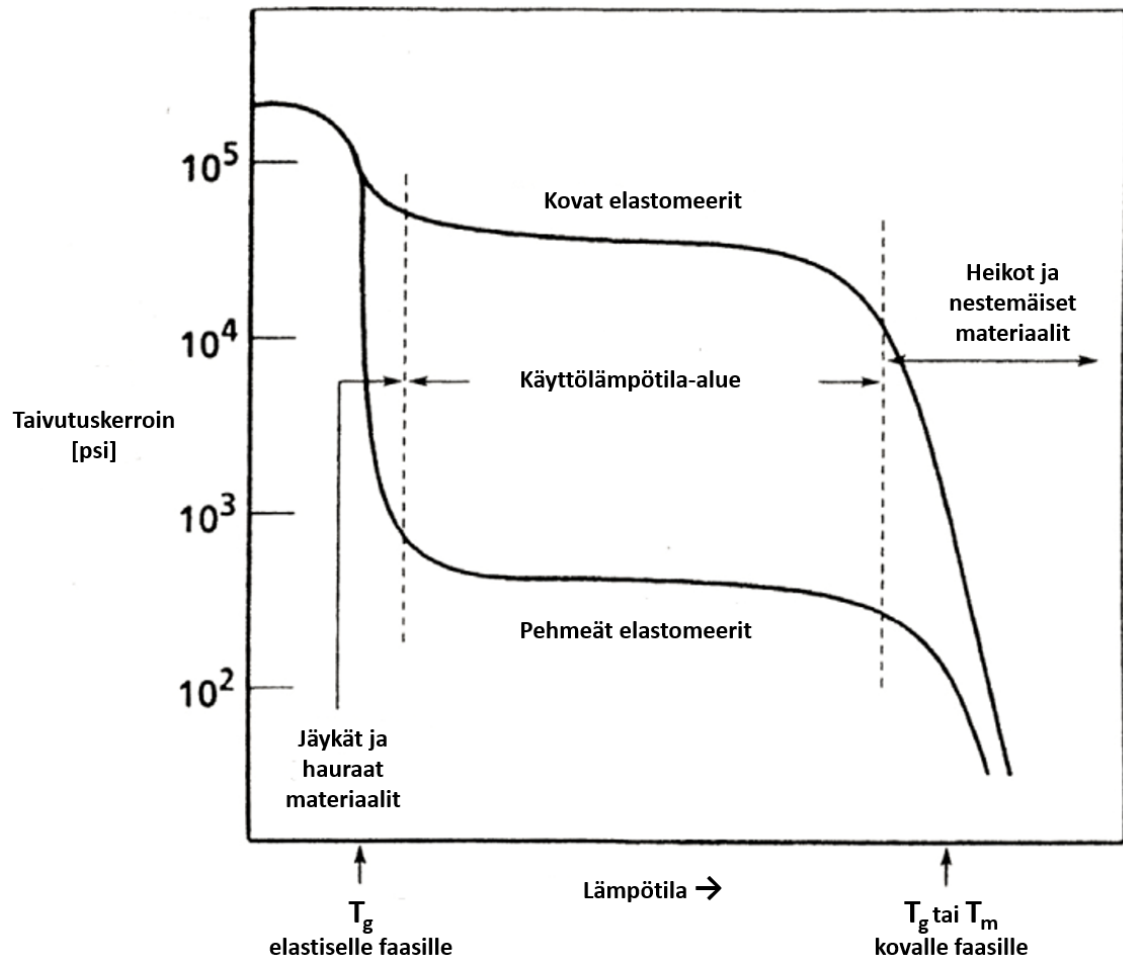
2.3 Termoplastiset elastomeerit (TPE:t)

TPE:t ovat polymeereja tai polymeerien seoksia, joissa yhdistyvät kestämuovien prosessoitavuus ja elastomeerien fysikaaliset ominaisuudet. TPE:t luokitellaan seoksiksi, joiden murtovenymä on vähintään 100 % ja puristuspainuma on pienempi kuin 50 % [22, 23]. TPE:ja voidaan prosessoida samalla tavalla kuin kestämuoveja, esimerkiksi ruiskuvalulla ja ekstruusiolla, eikä niitä tarvitse vulkanoida valmiiksi tuotteeksi. TPE:ien rakenteen verkkoutuminen saadaan aikaiseksi fysikaalisten sidosten avulla. Sidokset voivat kadota esimerkiksi turpoamisen ja lämpötilan nousun yhteydessä. Fysikaaliset sidokset ovat kuitenkin palautuvia, jolloin lämpötilan laskiessa sidokset muodostuvat uudelleen. [9, s.1–11]

Useimpien TPE:ien rakenne on faasierottunut, jolloin rakenteessa on sekä elastisia että jäykkiä lohkoja. Huoneenlämpötilassa toinen faasi on elastomeerinen, ja toinen on kova ja kiinteä. Elastomeerisen faasin tehtävänä on mahdollistaa systeemin joustavuus ja elastisuus. Kova ja kiinteä faasi antaa materiaalille lujuutta ja kuvaa rakenteen fysikaalisia sidoksia. Ilman kovaa faasia elastomeerinen faasi olisi paineen alla vapaa virtaamaan ja polymeeri olisi käyttökeltontonta. Täten kova faasi määrittelee seoksen liuottimien ja öljyjen kestävyys. Kovan faasin sulaessa tai liuetessa liuottimeen materiaali virtaa ja sitä voidaan prosessoida tavallisilla muovien valmistustavoilla. Jäähdyessään tai liuottimen haihtuessaan kova faasi kiinteytyy ja materiaali saa takaisin jäykkyytensä ja elastisuutensa. [9]

Faasierottuneessa rakenteessa molempien faasien ominaisuudet vaikuttavat käyttölämpötila-alueeseen. Rakenteesta riippuen faasilla on joko lasisiirtymälämpötila (T_g) tai sulamislämpötila (T_m). Tarkka käyttölämpötila-alue määräytyy lopullisen tuotteen käyttöolosuhteista. Todellinen käyttölämpötila-alue (kuva 2) on korkeampi kuin elastisen faasin T_g ja matalampi kuin kovan faasin T_g tai T_m . Tällä lämpötilavälillä materiaali muistuttaa tavallista joustavaa vulkanoitua kumia. Elastisen faasin T_g :n alapuolella molemmat faasit

ovat kovia, jolloin materiaali on kovaa ja haurasta. Lämpötilan noustessa kovan faasin T_g tai T_m yläpuolelle kova faasi alkaa pehmenemään tai sulamaan, jolloin materiaali muuttuu viskoosiksi nesteeksi ja sitä voidaan työstää kestopuovien tapaan. [9, 24]



Kuva 2. Termoplastisten elastomeerien käyttölämpötila-alue, perustuu lähteeseen [9].

TPE:eille on olemassa tuhansia käyttötarkoituksia. Niitä käytetään Abraham & McMahan [24] mukaan esimerkiksi autoteollisuudessa, sähköteollisuudessa, pinnoittamisessa ja muovien iskutheyden parantamisessa. Useimmat TPE:t ovat heti valmiita prosessoitaviksi, koska ne tarvitsevat seostamista vain vähän tai eivät ollenkaan. Vulkanoituihin kumiin verrattuna valmistusprosessit ovat yksinkertaisia ja helposti toistettavia, jolloin TPE:ien laadunvalvonta on parempaa ja edullisempaa. TPE:ien raaka-aineet ovat kalliimpia verrattuna vulkanoituun kumiin, mutta useissa komponenteissa kokonaiskustannukset saadaan halvemmiksi, koska osat ovat kevyempiä, valmistusajat lyhyempiä, energiankulutus vähäisempää, jätettä ei tule niin paljoa ja materiaali on kierrätettävää. TPE:ja voidaan kierrättää samalla tavalla kuin perinteisiä kestopuoveja, koska materiaalit ovat pohjimmiltaan samanlaisia. TPE:ja, kuten kestopuovejakin, voidaan sulattaa uudestaan, koska polymeeriketjujen väliset sidokset eivät ole pysyviä. Perinteisten kestopuovien kierrätystapoja ovat uudelleenkierto, raaka-aineen kierrätys ja energian talteen ottami-

nen. TPE:ja voidaan hienontaa ja murskeella on samanlaiset ominaisuudet kuin neitseellisellä materiaalilla. Poltettaessa TPE:ien hyvänä puolena on se, että materiaali sisältää vähemmän rikkiä verrattuna muihin muoveihin. Rikkipitoisuus vaikuttaa syntyviin savukaasuihin. Kierrättäminen voi olla myös haasteellista, koska harvoin materiaalit ovat puhkaita. Hyvin usein TPE:t voivat sisältää irto-osia, materiaali voi olla komposiittia tai useamman aineen seosta. [9, 24]

TPE:eilla on myös huonoja puolia verrattaessa materiaalia vulkanoituihin kumeihin. Esimerkiksi korkein käyttölämpötila on TPE:eilla matalampi kuin vulkanoiduilla kumeilla. TPE:t sulavat korotetuissa lämpötiloissa, joissa vulkanoidut kumit kestävät vielä lyhytkaista altistusta. Useimmat TPE:t vaativat kuivaamista ennen prosessointia. Kuivaamista ei tehdä juurikaan vulkanoiduille kumeille, mutta kestopuoveille menetelmä on yleinen. [9]

2.4 Termoplastiset vulkanaatit (TPV:t)

TPV:t ovat dynaamisesti vulkanoituja elastomeerien ja muovien seoksia [9]. TPV:issa kestopuovi on jatkuvana faasina ja vulkanoidut kumipartikkelit ovat epäjatkovana faasina. Dynaamisella vulkanoinnilla saadaan aikaiseksi hyvin elastomeerinen rakenne. Materiaalia voidaan prosessoida kestopuovien valmistusmenetelmillä [25]. Edullisia TPV:ja voidaan valmistaa sekoittamalla GTR:ää valtamuoveihin, kuten PE:iin, PP:iin ja PVC:iin [6].

Seoksen kannalta ideaalisessa tilanteessa hienojakoinen elastomeeri on dispergoituneena mahdollisimman pieneen määrään muovia. Neitseelliset elastomeeripartikkelit pitää silloittaa, jotta saavutetaan seoksen elastiset ominaisuudet. Silloittamisella saadaan seoksen rakenne palautumaan voimakkaasta muodonmuutoksesta. Silloittunut rakenne tulee säilyttää koko valmistamisen ja käytön ajan, jolloin tavalliset polymeerien sekoitustavat (sulasekoitus, liuossekoitus ja lateksisekoitus) eivät ole riittävän hyviä. [9, 25]

TPV:t vulkanoidaan dynaamisesti sulasekoituksen aikana, jossa kumin vulkanointi tapahtuu suurella leikkausnopeudella korkeassa lämpötilassa [16]. Perinteisessä vulkanoinnissa ristosilloittuminen saadaan aikaiseksi lämmön avulla. Dynaamisella vulkanoinnilla tuotettujen seosten kaupallinen kiinnostus on lisääntynyt sen jälkeen, kun otettiin käyttöön patentoitu olefiinikumin ja polyolefiinin dynaamisesti vulkanoitu seos (Santoprene) [25]. Syntyvän seoksen ominaisuudet paranevat huomattavasti, jos elastomeeripartikkelit ovat tarpeeksi pieniä ja ne ovat täysin vulkanoituja. Parantuneista ominaisuuksista esimerkkejä ovat:

- pysyvän muodonmuutoksen pienentyminen,
- mekaanisten ominaisuuksien parantuminen,
- väsymiskestävyyden parantuminen,
- parempi nesteiden kestävyys (esim. kuumat öljyt),

- paremmat korkeiden lämpötilojen ominaisuudet,
- sulan morfologian stabiiliuden parantuminen,
- sulan lujuuden kasvaminen ja
- luotettavuuden parantuminen termoplastisessa työstössä.

Pehmeille ja kumilta vaikuttaville TPV:eille on paljon uusia sovelluskohteita. Helposta prosessoitavuudesta, elastisista ominaisuuksista ja pehmoisesta ulkomuodosta on seurausena monenlaiset käyttökohteet. TPV:ja käytetään esimerkiksi auto- ja sähköteollisuudessa, koneissa sekä työkaluissa. TPV:ja on käytetty usein nokkapeltien alla, koska materiaalin öljyen, voiteluaineiden ja lämmönkestävyys ovat hyviä. TPV:ien käyttölämpötila-alue on -40 – 150 °C. Käytön jälkeen TPV:t ovat kierrätettävissä kuten TPE:t. [6]

2.5 Kompatibilisaattorit

Lisäaineita lisätään polymeeriseoksiin parantamaan seoksen mekaanisia ominaisuuksia ja prosessoitavuutta [26]. Kompatibilisaattoreita käytetään polymeeriseoksissa yhteensovittajina, koska useat polymeeriseokset eivät ole täysin sekoittuvia. Kompatibilisaattorin tärkein tehtävä on pintajännityksen alentaminen yhteensopimattomien komponenttien pinnalla, jolloin saadaan parannettua seoksen dispersiota [27]. Kompatibilisaattorin jaeetaan Farzadfar et al. [27] mukaan kolmeen erilaiseen ryhmään: blokki- ja oksaskopolymeerit, polaarisen ryhmän sisältävät reagoimattomat polymeerit ja reaktiiviset funktionaaliset polymeerit.

PP:n ja GTR:n seos ilman kompatibilisaattoria on kahden yhteen sopimattoman polymeerin sekoitus, jossa jatkuvana faasina toimiva PP on suuressa osin vastuussa mekaanisista ominaisuuksista [28]. Adheesion puuttuminen vaikuttaa seoksen heikkoihin ominaisuuksiin. Ominaisuuksia voidaan parantaa kompatibilisaattoreilla ja reaktiivisilla funktionaalisilla ryhmillä, jotka toimivat devulkanaattoreina, pehmentiminä ja yhteensovittajina [29]. Kompatibilisaattoreina käytetään esimerkiksi polyuretaanisia prekursoreita, nestemäisiä polymeerejä, oligomeerejä, hartsiliimoja, puhtaita polymeerejä ja kumin vulkanointiaineita [5]. PP:n ja GTR:n yhteensopivuuden parantamiseen käytettäviä aineita ovat ainakin: styreeni-eteenibuteeni-styreeni (SEBS), maleiininhydridillä oksastetut styreeni-eteenibuteeni-styreeni ja eteeni-propeenikumi (SEBS-g-MA ja EPDM-g-MA) sekä bitumi [22, 30]. Toinen tapa adheesion parantamiseksi on Myhre & Marvin [5] mukaan aktivoida kumipartikkelin pintaa esimerkiksi devulkanoinnilla.

SEBS-g-MA on lineaarinen kolmilohkosekapolymeeri, joka koostuu styreenistä sekä eteeni/buteeni-seoksesta, jossa tyypillisesti on polystyreeniä alle 35 % [31]. Tässä lohkopolymeerissä styreeni on päissä ja keskilohkossa on hydrattu butadieeni. Joustava keskilohko koostuu eteeni-buteenikopolymeeristä, joka on oksastettu maleiininhydridillä. Yhteensovittamista ja SEBS-g-MA:ta käsitellään tarkemmin alaluvussa 3.2.

3. POLYPROPEENIN JA KIERRÄTYSKUMIN SEKOITTAMINEN

GTR:ää on ensisijaisesti lisätty kumeihin ja kestopuoveihin. Kumit ja kestopuovut toimivat matriisina dispergoituville kumipartikkeleille, jolloin seoksessa on kaksi erillistä faasia [32]. GTR:n lisäämisellä muovituotteisiin tavoitellaan kokonaiskustannuksien laskemista [5] ja iskulujuuden parantamista [6]. GTR:n pitoisuus vaikuttaa siihen onko syntynyt seos valtamuovia, TPE:a vai TPV:a. Jos kumimaiset ominaisuudet pienillä pitoisuuksilla eivät tule esiin ja murtovenymä on pienempi kuin 100 % seos lukeutuu valtamuoveihin [23].

Kierrätyskumia voidaan käyttää täyteaineena kumia sisältämättömissä tuotteissa silloin, kun tuotteeseen halutaan joustavuutta ja edullisempaa hintaa. Täyteaineena käytetyn kumin partikkelikoko on yleensä alle 0,75 mm. Kumirouheen hinta verrattuna tilavuuteen on edullisempi kuin raskaammilla täyteaineilla, esimerkiksi talkilla, koska bulkkitiheys on alhainen. Täyteaineena kumia käytetään usein kohteissa, joissa tilavuus määrä hinnan, esimerkiksi lateksipohjaiset tiivistysaineet, sementtipohjaiset keraamitiilet ja joustavat ta-soitteet. [33]

3.1 Kierrätyskumin lisäämisen vaikutus ominaisuuksiin

Kierrätettävän kumirouheen partikkelikoko ja käsittelyt vaikuttavat seoksen ominaisuuksiin. Seoksen mekaaniset ominaisuudet ovat riippuvaisia dispergoituvan faasin partikkelikoosta [34]. Mekaaniset ominaisuudet ovat parempia pienemmillä kuin suuremmilla partikkeleilla [32, 35]. GTR:n käsittelyillä ja lisäaineilla voidaan parantaa matriisin ja dispergoituvan faasin yhteensopivuutta rajapinnalla.

Vetolujuus ja kimmomoduuli:

Vetolujuuden ja kimmomoduulin arvot suurenevat pienillä kumipitoisuuksilla, koska pienet kumipartikkelit dispergoituvat PP-matriisiin. Kumipitoisuuden suurentuessa vetolujuus ja kimmomoduuli laskevat johtuen partikkeleiden agglomeroitumisesta ja huonosta adheesiosta PP:n ja GTR:n rajapinnalla. Adheesiota voidaan parantaa pienentämällä partikkelikokoa, jolloin vetolujuuden ja kimmomoduulin arvot paranevat. Adheesio on sitä parempi, mitä pienempiä kumipartikkeleita käytetään. [35]

Murtovenymä:

Murtovenymä PP:n ja GTR:n seoksessa on alhainen, alle 20 %. Alhaisuus johtuu ristisilloittuneista kumipartikkeleista ja niille tehdyistä käsittelyistä, jotka vaikeuttavat polymeeriketjujen virtausta ja liikkuvuutta. GTR:n osuutta kasvattamalla saadaan parannettua seoksen murtovenymää. [35]

Iskusitkeys:

Polymeerin iskusitkeyttä pyritään parantamaan kumirouheen lisäämisellä [5]. Kuitenkin lisäämällä käsittelemättömiä partikkeleita PP:iin iskusitkeys pysyy samana [36, s. 575–576]. PP:n ja GTR:n adheesio rajapinnalla on puutteellinen, jolloin iskusitkeyttä ei saada parannettua. Iskusitkeyttä voidaan parantaa PP:n ja GTR:n seoksessa esimerkiksi eteenibuteeni (EB) -blokkikopolymeerillä [36] tai käyttämällä regeneroituja kumipartikkeleita [37].

Reologiset ominaisuudet:

Reologiset ominaisuudet vaikuttavat prosessoitavuuteen ja seosten valmistamiseen. Ristisilloittuneet kumipartikkelit ja seoksen lisäaineet vaikeuttavat PP:n ja GTR:n seoksen virtausta ja liikkuvuutta [35]. Kumipartikkeleiden erilaiset käsittelyt eivät vaikuta merkittävästi seoksen reologisiin ominaisuuksiin [30].

Termiset ominaisuudet:

Seoksen kiteisyyttä ja mikrorakennetta arvioidaan sulamispisteellä ja -entalpialla [32; 34]. GTR:n lisäämisellä PP:iin ei ole suuria vaikutuksia sulamisentalpiaan eikä kiteisyyteen [37]. PP:n sulamislämpötila laskee, kun siihen lisätään kierrätyskumia [38, 39]. Käsittelemättömät partikkelit laskevat sulamislämpötilaa käsiteltyjä partikkeleita enemmän. Sulamislämpötilan lasku vaikuttaa kiteisen rakenteen tiiveyteen, jolloin rakenne ei ole niin tiivis. Huono adheesio faasien rajapinnalla on Colom et al. [32] mukaan syynä entalpiapysymiseen vakiona. Kiteisyyttä voidaan parantaa nostamalla entalpiaa, jolloin mekaanisia ominaisuuksia saadaan paremmaksi.

3.2 Yhteensovittaminen ja lisäaineet

Useimmat polymeerit, mukaan lukien elastomeerit, ovat yhdistelmiä, joiden molekyyli-paino on suuri. Nämä seokset ovat termodynaamisesti sekoittumattomia toistensa kanssa, jolloin seoksen rakenne on faasierottunut sekä matriisin ja dispergoituvan aineen välinen adheesio on huono. Kaksi polymeeriä sekoittuvat parhaiten toisiinsa silloin, kun sekoitusentalpia on pienempi tai yhtä suuri kuin nolla. Sekoitusentalpia laskee silloin, kun kaksi polymeeriä ovat samanlaisia ja niiden koheesioenergioiden tiheydet ovat lähellä toisiaan. Seos on teknisesti yhteensoviva, jos kahden polymeerin molekyylien väliset sidokset ovat samanlaisia tai jos polymeerin reagoivat toistensa kanssa faasien rajapinnalla.

Yhteensovittamisella kuvataan prosessia, jossa sekoitusentalpiaa pyritään laskemaan sekoittuvuuden parantamiseksi. Yhteensovittamisen tehtävänä on alentaa pintaenergiaa sekä parantaa faasien välistä adheesiota. Toisena tehtävänä on saada aikaiseksi hyvä dispersio sekoituksen aikana ja kolmantena tehtävänä on stabiloida dispersio, jotta se säilyisi prosessoinnin ja käytön aikana. Tämä tehdään yleensä lisäämällä seokseen kolmatta komponenttia, kompatibilisaattoria. [6]

Kun PP:n ja GTR:n seokseen lisätään kompatibilisaattoria SEBS-g-MA, niin komposiitin venymä kasvaa [29]. Tämä johtuu siitä, että lisäaine on yhteensopiva sekä PP:n että kumissa olevan styreenibutadieenikumin kanssa. PP:lla on hyvä yhteensopivuus eteenibuteeni-blokkipolymeerin kanssa, koska eteeni- ja buteenisegmentit hylkivät toisiaan [22, 30]. Hylkiminen parantaa myös PP:n ja GTR:n sekoittuvuutta. SEBS-g-MA on faasien välisessä vuorovaikutuksessa epäorgaanisen partikkelin pinnalla, koska MA-ryhmä reagoi GTR:ssä olevan OH-ryhmän kanssa [29]. PP:n ja GTR:n muodostaman komposiitin leikkausviskositeetti nousee, kun seokseen lisätään SEBS-g-MA:ta [22]. Virtaavuus on kompatibilisaattorin lisäyksen jälkeen hankalampaa, koska kumin ja kompatibilisaattorin reaktiot vaikeuttavat komposiitin lämpöliikettä.

Zhang et al. [29] ovat lisänneet PP:n ja GTR:n seokseen bitumia. Bitumin lisäämisellä saadaan parannettua murtovenymää, lämmönkestävyyttä ja virtaavuutta prosessoinnin aikana. Murtovenymä paranee sitä enemmän mitä enemmän bitumia lisätään seokseen [29]. Murtovenymän muutos johtuu bitumin devulkanoivasta vaikutuksesta. Kumirouheessa olevat rikkisillat katkeavat mekaanisen jännityksen alaisena, joka tapahtuu ensimmäisessä ekstruusiossa. Bitumissa olevat komponentit reagoivat kumirouheessa olevan rikin kanssa [40], jolloin PP:n ja kumin välistä adheesiota saadaan parannettua. Lämmönkestävyys paranee bitumin määrän lisääntyessä, koska reaktiivisuuden todennäköisyys lisääntyy kumin ja bitumin välillä. Bitumin lisäämisen yhteydessä vetolujuus ja leikkausviskositeetti laskevat. Ominaisuuksien huononeminen johtuu bitumin pehmentävästä vaikutuksesta, joka helpottaa komposiitin lämpöliikettä. [29]

4. 3D-TULOSTAMINEN

3D-tulostaminen on valmistusmenetelmä, jossa kappale valmistetaan kerroksittain ruiskuttamalla, suihkuttamalla, pursottamalla tai kovettamalla materiaalia valon ja lämmön avulla [7]. Raaka-aine voi olla esimerkiksi nestemäistä, pastamaista, jauhemaista tai arkaa fotopolymeeriä. 3D-tulostaminen tuo paljon vapauksia kappaleiden suunnittelemiseen ja valmistamiseen. Pääpaino 3D-tulostamisessa on mallin luomisessa [7]. 3D-tulostamalla monimutkaiset rakenteet ovat samanhintaisia valmistaa kuin yksinkertaisemmatkin osat. 3D-tulostamalla valmistetaan usein yksittäisiä kappaleita ja valmistettu kappale voidaan valmistaa uudelleen tarkalleen samanlaisena tai jopa paranneltuna versiona. Tyypillisesti tuotteita valmistetaan alle 500 kappaleen eriä [41]. Tulostaminen ei vaadi useiden työmenetelmien opettelua kuten koneiden säätämistä ja kalibrointia.

3D-tulostuksen toteuttaminen ideasta valmiiksi kappaleeksi sisältää Chua et al. mukaan [42] viisi eri vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa valmistettavasta kappaleesta luodaan tietokoneavusteinen suunnittelumalli (CAD, Computer-aided Design). Seuraavaksi CAD-malli muutetaan kolmioista koostuvaan standardiin tiedostomuotoon (STL, Standard Triangle Format). Kolmanneksi STL-tiedostomuotoa hyödynnetään pikamallinnuslaitteessa. Tämän jälkeen kappale valmistetaan kerroksittain aina edellisen kerroksen päälle. Viimeisenä vaiheena on tarvittaessa valmistetun kappaleen pesu ja kokoonpano.

Valmistamalla kappaleita 3D-tulostamalla voidaan säästää tilaa ja minimoida kuljetuskustannuksia, koska kappaleet valmistetaan siellä missä niitä tarvitaan. Kappaleita ei valmisteta sarjoina varastoon odottamaan käyttöönottoa, vaan kappale valmistetaan silloin kun sitä tarvitaan. 3D-tulostimet ovat pieniä ja siirreltäviä laitteita. Vertailtaessa volyymia tarvittavaan tuotantoalaan, 3D-tulostimien tuotantokapasiteetti on suurempi kuin perinteisillä valmistustavoilla. [7]

3D-tulostamalla valmistettuja kappaleita käytetään pääasiassa prototyyppien, lopullisten osien ja työkalujen valmistamiseen [41]. 3D-tulostimien yleistymisen myötä niille on olemassa paljon muitakin käyttökohteita [43]. 3D-tulostamista käytetään tutkimustyössä ja opetuskäytössä, niin alakouluissa kuin yliopistoissakin. Valmistusmenetelmää voidaan hyödyntää myös koru- ja muotiteollisuudessa sekä taiteessa. Kotona 3D-tulostinta käytetään esimerkiksi harrastuksiin ja kotitaloustarvikkeiden valmistamiseen.

4.1 Materiaa lisäävä pursotusmenetelmä (FDM)

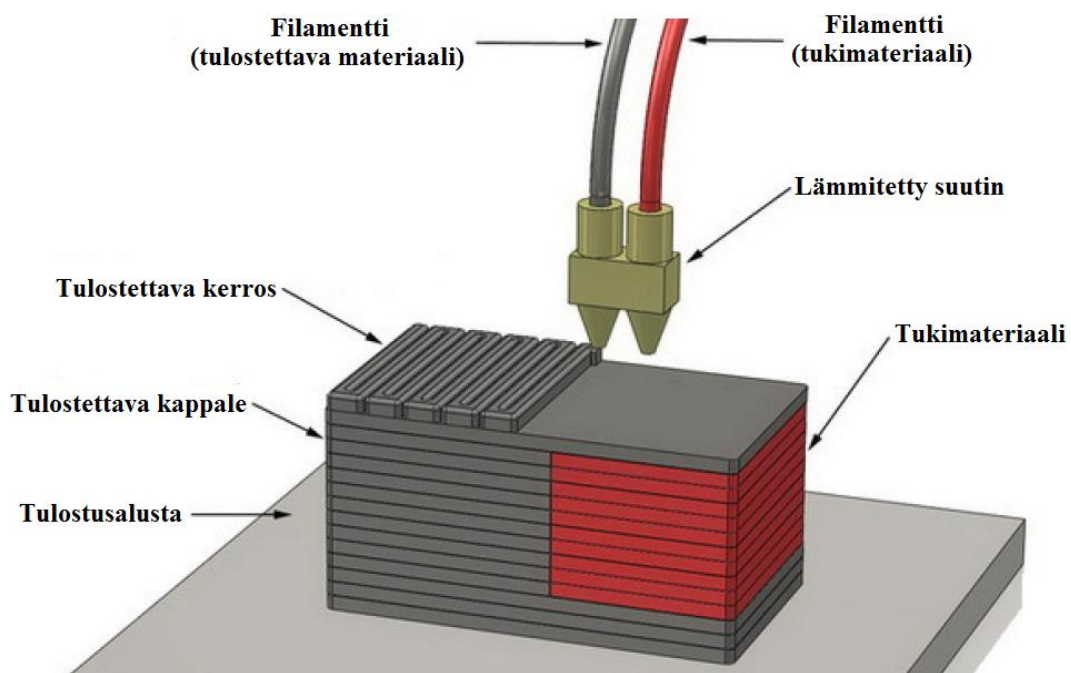
FDM:ssä mallintaminen tapahtuu suulakkeen avulla kerrostumalla. Se on ihanteellinen mallien käsitteellistämiseen ja esittelemiseen. Malleista voidaan tehdä lähes oikeiden tuotteiden näköisiä ja ne voidaan tulostaa samasta materiaalista kuin muottiin valettavat

kappaleet. FDM:ää käytetään myös prototyyppien suunnitteluun, analysoimiseen ja toiminnalliseen testaukseen. Prototyypeillä voidaan testata esimerkiksi lämpötilan kestoa, kemikaaleille altistumista, mittatarkkuutta ja mekaanisten kuormitusten kestoa. FDM:llä voidaan tulostaa myös valumalleja ja työkaluja. [42, 44]

FDM-tekniikan on kehittänyt ensimmäiseksi Scott Crumb vuonna 1988. Menetelmä on suojattu patentilla (U.S. Patent 5121329) Yhdysvalloissa vuonna 1992 [45]. Stratasys toi markkinoille ensimmäisen FDM:n perustuvan laitteen vuonna 1992 [42]. 3D-tulostimien yleistymisen myötä tänä päivänä on olemassa paljon valmistajia sekä valmiille että tee-itse –koneille.

4.1.1 FDM:n toimintaperiaate

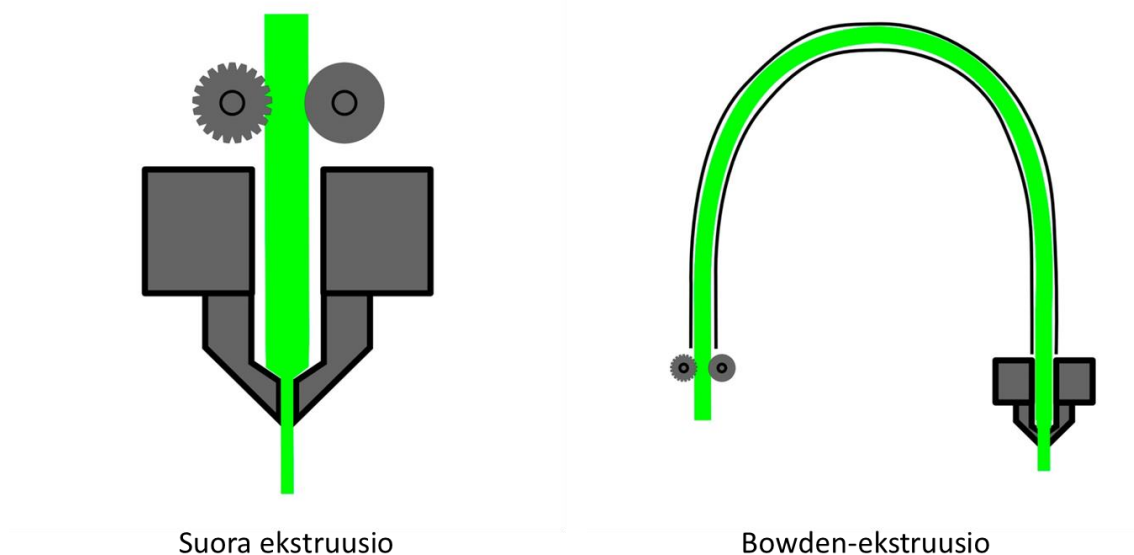
FDM-tekniikalla valmistetaan kappale kerrostumalla puolijuokevasta polymeerimateriaalista (kuva 3). Kappaleella voi olla monimutkaisia geometrioita. Menetelmä perustuu pintakemiaan, lämpöenergiaan ja kerrostumalla tapahtuvaan valmistusmenetelmään [46, 47]. Materiaali syötetään koneeseen yleensä filamentin muodossa. Joissakin systeemeissä voidaan käyttää granulaatteja, jotka syötetään hopperin kautta tulostuskoneeseen [48, 49]. Tulostuspää on metallitunneli, jossa on lämpövastus kontrolloimassa lämpötilaa [50]. Lämmittimien avulla työstettävän materiaalin lämpötila pysyy juuri sulamispisteen yläpuolella, jolloin materiaali virtaa hyvin suuttimessa. Sulamisen jälkeen materiaalista valmistetaan jatkuvalla ekstruusiolla kappaleita kerrostumalla alhaalta ylöspäin määrätyn mallin mukaisesti. FDM-koneet ovat tietokoneohjattuja robotti-ekstruudereita [51]. Ekstruusioon perustuvat pikamallinnusmenetelmät ovat ylivoimaisesti yleisimpiä [41, 52].



Kuva 3. Materiaa lisäävä pursotusmenetelmä (FDM), perustuu lähteeseen [48].

Filamentit syötetään suuttimen läpi kahden vastakkaisiin suuntiin pyörivien vetopyörien avulla (kuva 4). Vetopyörien tehtävänä on siirtää filamentin ja pyörien välille syntyvä kitkaenergia käyttövoimaksi ekstruusioon. Vetopyörien välittämä voima on riippuvainen pyörien ja filamentin välisestä kitkakertoimesta sekä vetopyörien normaalivoimasta. Vetopyörien pintamateriaali valitaan sopivaksi kitkakertoimen maksimoimiseksi. [53]

Filamenttien syöttämiseen FDM:ssä vetopyörien avulla tulostuspäähän on olemassa kaksi erilaista tapaa: suora ja Bowden-ekstruusio (kuva 4). Suorassa ekstruusiassa tulostimen liikkuvassa kokoonpanossa on lämpöelementin ja suuttimen lisäksi moottori, joka vetää filamenttia rullalta ja syöttää sen suoraan lämpöelementille. Bowden-ekstruderissa moottori on siirretty pois liikkuvasta tulostuspäästä ja moottori työntää filamentin syöttöputken läpi lämpöelementille ja suuttimelle. Bowden-ekstruderin etuna on tulostuspään keventyminen, jolloin liikkuminen on nopeampaa ja suuntaa voi vaihtaa ilman suurempia synkronointivirheitä. Huonona puolena filamentin työntämisessä on se, että joustavien filamenttien syöttäminen ei onnistu. Tätä voidaan verrata siihen, että köydellä on mahdollonta työntää. [50]



Kuva 4. Filamentin syöttäminen FDM:ssä, suora ja Bowden-ekstruusio [54].

FDM-kone on kuin nosturiteline, jossa on tyypillisesti kaksi pientä ekstruuderia. Toinen ekstruuderia on muovattavalle materiaalille ja toinen tukimateriaalille (kuva 3). Kun sula materiaali kohtaa suuttimen jälkeen tulostusalustan, materiaali jäähtyy, kovettuu ja sitoutuu viereisten materiaalien kanssa. Koko kerroksen tulostamisen jälkeen koneesta riippuen tulostusalusta liikkuu alaspäin tai tulostuspäät nousevat ylöspäin kerroksen paksuuden verran ja uusi kerros tulostetaan juuri tehdyn kerroksen päälle. Tulostin toistaa näitä kerroksia niin kauan, että mallin mukainen kappale on valmis. Tulostamiseen voi kulua tunteja tai jopa päiviä. [55]

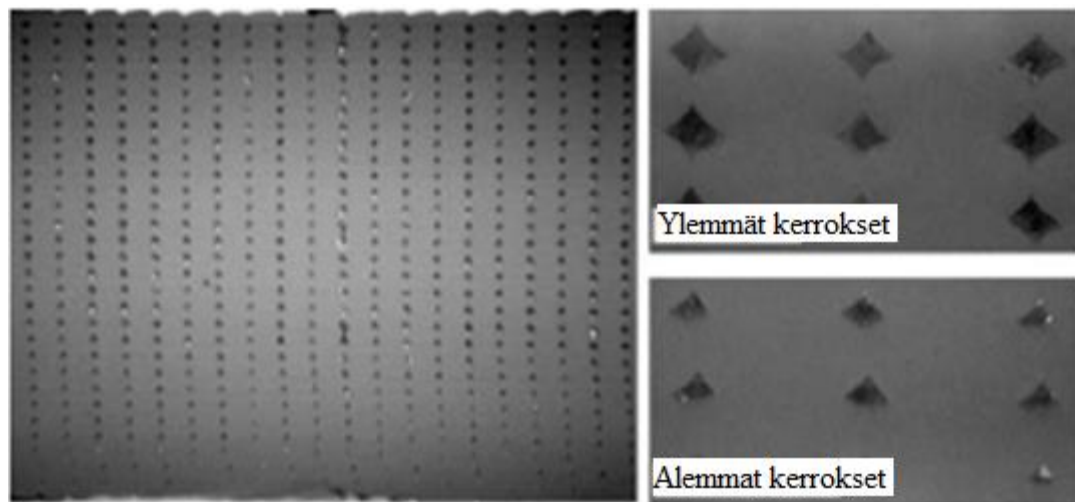
Tukimateriaaleja käytetään tulostuksen aikana kantavien rakenteiden valmistamiseen. Kantavat rakenteet ovat yleensä pystysuoria torneja, joita tarvitaan tulostuksen aikana osien kiinnittämiseen ja riippuvien osien tulostamiseen. Tukimateriaalia voidaan syöttää 3D-tulostimen toisesta suuttimesta (kuva 3). Tukirakenteet on helppo irrottaa tai liuottaa liuottimeen, jolloin kappale vaatii vain vähän tai ei ollenkaan jälkityöstöä. [42].

Kerrospaksuudella ja käytettävällä suuttimella on löydetty olevan yhteyksiä. Tulostettava kerrospaksuus ei voi olla suurempi kuin suuttimen halkaisija, koska sulatetut filamentit yhdistyvät painautumalla toisiinsa. Hyvä nyrkkisääntö maksimikerrospaksuudelle on, että se voi olla 75–80 % suuttimen halkaisijasta [50]. Tulostettavan kappaleen kerrospaksuus vaikuttaa tulostettavien kerrosten lukumäärään, joka taas vaikuttaa tulostusaikaan. Mitä ohuempia kerroksia tulostetaan, sitä tarkempia kappaleita saadaan, mutta ohuemmat kerrokset vaativat pidemmän tulostusajan. Tulostusprosessi on myös hidas, jos koko poikkileikkauspinta-ala täytetään tulostusmateriaalilla. Tulostusaikaan vaikuttaa kerrospaksuuden lisäksi materiaalin virtausnopeus suuttimessa. Chua et al. [42] mukaan tulostusnopeutta ei voi nostaa helposti, jos tulostusmateriaalina on muovio, jonka viskositeetti on suhteellisen korkea.

4.1.2 Kappaleen rakenne ja pinnanlaatu

FDM:llä tuotettujen kappaleiden rakenne vastaa komposiittirakennetta, jossa filamentit ovat osittain sitoutuneet toisiinsa. Sidosten muodostumiseen vaikuttaa tulostettavan materiaalin lämpöenergia. Yhtymäkohdan lämpöhistorialla on suuri vaikutus syntyvien sidosten laatuun ja siten lopullisen tuotteen mekaanisiin ominaisuuksiin. Sidosten laatu on riippuvainen viereisten filamenttien välisestä yhtymäkohdan pituudesta, molekulaarisesta diffuusiosta ja polymeeriketjujen satunnaisuudesta rajapinnalla. [55]

Filamentit sitoutuvat vierekkäisiin filamentteihin samassa kerroksessa ja sidoksia syntyy myös tulostettavien kerrosten välille. Kahden vierekkäisen filamentin kokonaislujuus määräytyy yhtymäkohdan pituudesta. Yhtymäkohdan pituus on kombinaatio molekyyli-diffuusiosta ja polymeeriketjujen silloittumisesta, ja koko prosessia kuvataan viskoo-sisitrauksena. Filamenttien sitoutumisella on suoraan vaikutus kappaleen mekaanisiin ominaisuuksiin ja yhtymäkohdan pituudesta voidaan laskea maksimivetokuormitus kappaleelle. Yhtymäkohdan pituus määräytyy lämpöhistoriasta, joka vaikuttaa siihen kuinka nopeasti filamentti jäähtyy ekstruusiosuuttimen jälkeen. Kaksi sylinterimäistä filamenttia yhdistyvät toisiinsa, mutta eivät ehdi yhdistyä täydellisesti ennen jähmettymistä ja jäähtymistä (kuva 5). Filamenttien väliset sidokset ovat erilaisia tulostettavassa kerroksessa kuin tulostettujen kerrosten välissä. Yleisesti on tiedossa, että lujuus on heikompi kerrosten välillä eli tulostussuunnassa. Gurralla & Regalla kuitenkin osoittaa artikkelissaan [56], että näiden lujuuksien välillä ei ole merkittävää eroa. [55, 56]

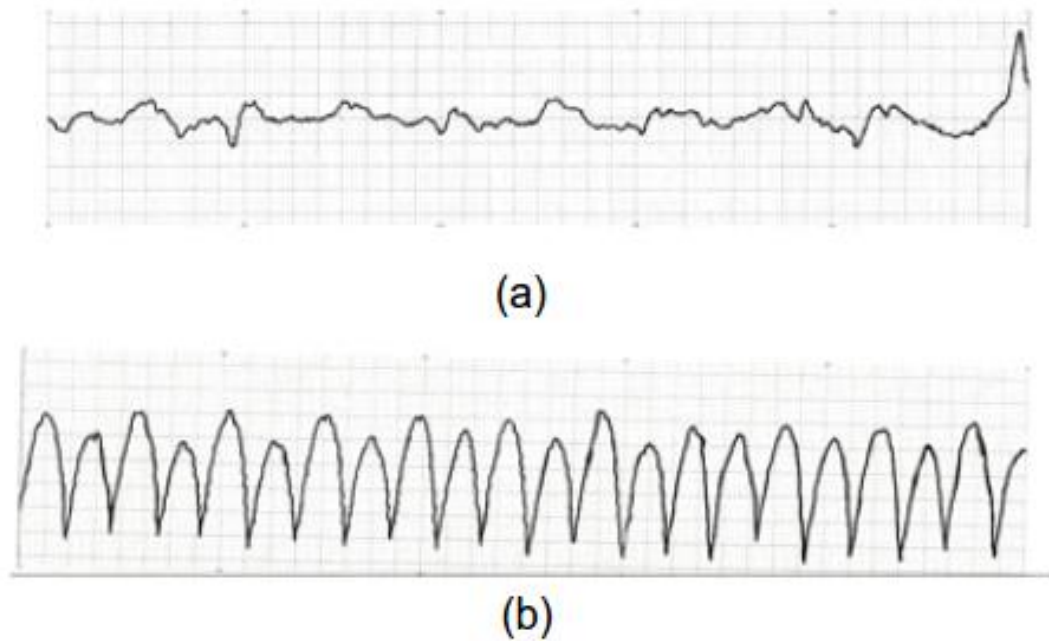


Kuva 5. Poikkileikkauskuva FDM:llä tuotetusta kappaleesta, jossa näkyy syntyneet ilmarat [55].

Filamenttien sitoutuminen toisiinsa vaikuttaa myös kappaleen pinnan rakenteeseen. Filamentit eivät ole täydellisesti sitoutuneet toisiinsa, jolloin kappaleen pinnasta tulee karhea. Pinnan karheus on erilaista eri suunnissa (kuva 6). Vaakasuora pinta on yleensä sileämpi kuin pystysuora pinta [57]. Filamentin poikkileikkauspinta on kaareva, joko ellipsi tai paraabeli, jolloin pystysuoran pinnan rakenne on erilainen kuin muilla kerrostumalla tuotetuissa kappaleissa. Esimerkiksi stereolitografialla tuotetuissa kappaleissa pinta muistuttaa säännöllisiä porrasaskelmia [46], kun taas FDM:llä tuotetun kappaleen pinta on kumpuileva (kuva 6b). Syntyvä pinnan profiili on riippuvainen filamentin poikkileikkauksen lisäksi tulostuskulman ja pinnan normaalivektorin väliin jäävästä kulmasta sekä kerroksen paksuudesta [46]. Ahn et al. [46] ovat mallintaneet pystysuoraan pintaan syntyvää pinnankarheutta matemaattisella mallilla. Rakenteeseen syntyviä ilmarakoja ei oteta mallissa huomioon, koska ne eivät suoraan vaikuta pinnankarheuteen.

FDM:llä valmistetussa kappaleessa rakenne muuttuu tulostussuunnassa alhaalta ylöspäin mentäessä. Alimmaisten kerrosten väliset sidokset ovat vahvempia kuin päällimmäisten kerrosten, koska alimmaiset kerrokset ovat pidempään T_g :n yläpuolella kuin ylemmät kerrokset [55]. Lämpötila vaikuttaa kahden vierekkäisen filamentin yhtymäkohdan pituuteen. Kuvassa 5 nähdään, että alemmien kerrosten välissä on pienempiä ilmarakoja kuin ylemmissä kerroksissa.

Suuttimien ympyränmuotoisuus asettaa rajoituksia kappaleen suunnittelulle, koska suuttimilla on mahdotonta tulostaa teräviä kulmia tai reunoja. Tulostettavat muodot ovat riippuvaisia suuttimesta ja nestemäisen materiaalin viskoelastisista ominaisuuksista. Tulostettavien muotojen tarkkuus on riippuvainen filamentin halkaisijasta. Valmiin kappaleen muotoon vaikuttaa myös nopean jäähtymisen indusoimat jännitykset. Kutistumat ja vääntymät ovat yleisiä ja niitä on vaikea ennustaa, mutta niitä voidaan kompensoida säätämällä prosessin parametreja. [52, s. 164]



Kuva 6. FDM:llä valmistetun kappaleen tyypillinen pinnanrakenne (a) vaakasuoralla pinnalla ja (b) pystysuoralla pinnalla [57].

Pinnankarheudet ja tulostettavan kappaleen rakenne ovat syytä ottaa huomioon kappaletta suunniteltaessa. Kappale kannattaa suunnitella siten, että pinnankarheudesta on mahdollisimman vähän haittaa ja tarvittaessa pienentää tulostettavaa kerrospaksuutta, jolloin myös tulostuksen suuntaiset pinnat tulevat tasaisemmiksi. Kappaleen rakenteeseen voidaan vaikuttaa samoilla asioilla. Erityisesti kannattaa kiinnittää huomiota tulostussuuntaan esimerkiksi, että tulostetaanko pitkiä kappaleita pystyssä vai vaakatasossa.

4.1.3 Käytettävät materiaalit

FDM:n tulostimet vaativat käytettävältä materiaalilta sulatyöstettävyyttä ja puristuslujuutta [53]. Materiaalilla pitää olla kyky virrata lämmitettäessä, koska tulostuspäässä olevien lämpövastusten avulla filamentti saadaan sulatettua puolijuoksevaan muotoon. FDM:llä kappaleen valmistamiseen voidaan käyttää samoja materiaaleja kuin perinteisissä kestopuovien tuotantomenetelmissä. Tulostusmateriaali on nauhamaista rullalla olevaa materiaalia, jota on helppo käsitellä ja vaihtaa [42]. Yksinkertaisesta materiaalin syöttämisestä seuraa myös koneen helppo käytettävyys ja huollettavuus. Materiaalihävikki on FDM:llä minimaalinen, koska kappaleen valmistamiseen sulatetaan vain tarvittava materiaali, joka ekstrudataan malliksi tulostusalueelle [42].

Filamenttien paksuus on riippuvainen käytettävästä koneesta. Yleistymässä ovat filamentit joiden halkaisija on 1,75 mm, mutta myös 3 mm filamentteja käytetään. Filamentin paksuudella ei ole lopputuloksen kannalta suurta merkitystä, mutta filamentin syöttäminen ja lämpöelementin suunnittelu ovat ohuemmalla filamentilla helpompaa. Käytettäessä ohuempaa filamenttia materiaalia pitää lämmittää vähemmän ja sen syöttäminen

ekstruuderiin on yksinkertaisempaa. Paksumpien filamenttien etuna on tasaisemman ekstruusion saavuttaminen helpommin. [58]

Yleisimmin käytetyt materiaalit tulostamiseen ovat polylaktidi (PLA) ja akryylnitriilibutadieenistyreeni (ABS) [50, 58]. PLA on biohajoava polymeeri, joka on valmistettu maisitärkkelyksestä tai sokeriruokosta. Materiaali on ympäristöystävällisempää kuin öljyyn pohjautuvat muovit, vaikka polymeeri ei ole helposti kierrätettävissä. PLA:n tulostuslämpötila on 180°C tienoilla. PLA:lla tulostettaessa lämmitetty tulostusalusta ei ole välttämätön, mutta sillä voidaan parantaa tulostuksen laatua. ABS on kulutusta kestävä, iskulujaa ja jäykkää kestumuovia, joka sopii moneen tarkoitukseen. ABS:stä valmistettuja kappaleita voidaan tarvittaessa hioa hiekkapaperilla, maalata ja liimata. ABS:n tulostuslämpötila on noin 210°C. ABS vaatii lämmitettävän tulostusalustan, ettei tulostettava kappale vääntyile jäähtymisen aikana. ABS:stä valmistettu kappale kutistuu jäähtymisen aikana, joka voi aiheuttaa vääntyilyä ja halkeilua. PLA on ympäristönkannalta kestävämpi valinta näistä kahdesta yleisimmin käytössä olevista materiaaleista: myrkyllisten kaasujen syntyminen on vähäisempää kuin ABS:llä ja materiaalin valmistamiseen on käytetty uusiutuvaa materiaalia. [58]

Tulostusmateriaaleina on lisäksi käytetty ainakin polykarbonaattia (PC:a), korkeantiheyden polyeteeniä (HDPE:ä), polyvinyylialkoholia (PVA:a), polyfenyylisulfonia (PPSU:a), elastomeereja ja vahoja [58, 59]. Yksinkertainen tapa lisätä tulostettavan kappaleen toiminnallisuutta on lisätä filamenttiin partikkeleita tai kuituja. Filamentteihin voidaan lisätä esimerkiksi pronssi- ja kuparijauhetta sekä bambu- ja hiilikuituja [60]. Markkinoilla on myös olemassa joustavia filamentteja, jota voidaan käyttää 3D-tulostamiseen. Kaupallisia filamentteja on valmistettu ainakin joustavista polyestereistä ja termoplastisista polyuretaanielastomeereistä (TPU:sta) [60]. Jälkimmäisestä valmistettua NinjaFlex®-materiaalia käsitellään tarkemmin seuraavassa alaluvussa 4.2.

4.2 Kumit 3D-tulostamisessa

Tulostettavan materiaalin elastisuus tuo lisähaasteita tulostamiseen ja vaatii usein tulostimien modifiointia. Pehmeistä elastomeereista valmistettuja filamentteja ei voida käyttää sellaisenaan tyypillisissä 3D-tulostimissa, koska pehmeän filamentin syöttäminen ei ole mahdollista filamentin taipumisen takia. Sulamattomalta filamentilta vaaditaan erityisesti Bowden-ekstruusiassa (alaluku 5.1) puristuslujuutta, jotta filamentin muoto säilyisi vetopyörien jälkeen ja voima saataisiin välitettyä vetopyöriltä materiaaliin siirtämiseen suuttimelle. Taipumisen lisäksi pehmeistä elastomeereista valmistetuilla filamenteilla sulaviskositeetti on korkeampi kuin muilla materiaaleilla, joita käytetään FDM:ssä [53]. Sulaviskositeetti kuvaa kykyä vastustaa virtausta ja arvon noustessa vaaditaan myös suurempaa voimaa, jolla filamentti työnnetään suuttimeen. Ongelmana on taas filamentin taipuminen, koska pehmeillä elastomeereilla työntövoiman nostaminen ei onnistu ilman

3D-tulostimen modifiointia. Jos suulakkeen kokoa joudutaan suurentamaan suuren viskositeetin takia, se voi estää sileiden ja vaakatasosta pinnasta poikkeavien pintojen tulostamisen sekä yksityiskohtaisten osien valmistamisen.

Kaupallisesti on saatavilla termoplastista polyuretaanielastomeeriin perustuvaa elastista NinjaFlex[®] -filamenttia, jonka kovuus on 85 Shore A. Valmistaja NinjaTek lupaa filamentille jopa 660 % venymää ilman materiaalin väsymistä ja halkeilua. Filamentti on ideaalinen suoraan ekstruusioon perustuviin laitteisiin (kuva 4), koska Bowden-ekstruusiossa NinjaFlex[®] -filamentti voi kihartua syöttömoottoriin ja liian nopealla tulostusnopeudella syöttöputki voi tukkeutua. Syöttöputken kitkan pienentämiseksi voidaan filamentin alussa käyttää pientä määrää öljyä. [60, 61]

Elkins et al. [53] artikkelissa, joka on vuodelta 1997, on mainittu neljä erilaista tapaa, jolla voidaan modifioida tulostuslaitteistoa pehmeiden elastomeerien (72 ja 78 Shore A) tulostamiseen. Ensimmäisenä on tutkittu tukiholkkien lisäämistä vetopyörien ja suuttimen väliin, ettei filamentti pääse taipumaan vetopyörien jälkeen. Maksimivoima, jonka filamentti voi siirtää ilman taipumista, on kääntäen verrannollinen vetopyörien ja suuttimen väliseen pituuteen. Taipumista voidaan vähentää vetopyörien ja suuttimen välimatkaa lyhentämällä, joka voidaan tehdä holkkia pidentämällä. Artikkelissa mainitaan kolme erimittaista holkkia, joista parhaimmaksi osoittautuva holkki sulkee lähes koko aukon pyörien ja suuttimen välillä. Holkin ja vetopyörien väliin jäi vain pieni rako (0,76 mm). Toisena vaihtoehtona on vetopyörien modifiointi. Elkins et al. [53] ovat mitanneet kuutta erilaista filamenttia viidellä erilaisella vetopyörällä. Tuloksena oli, että materiaalin lujuuden lasku vähentää suuttimen käytettävissä olevaa voimaa. Viidestä tutkittavasta vetopyörämateriaalista kumiset pyörät olivat parhaita pehmeille elastomeereille. Kolmantena vaihtoehtona on filamentin jäähdyttäminen, joka estää filamentin taipumista. Pehmeillä elastomeereilla ei saada riittävää jäykkyyden parantumista aikaiseksi nestemäisellä tyypellä jäähdyttämällä, koska materiaalin T_g on sen lämpötilan läheisyydessä, johon nestemäisellä tyypellä päästään termoelektrisellä jäähdyttimellä (-77 °C). Kuitenkin filamentin käsittely nestemäisellä tyypellä helpottaa filamentin lujuuden säilyttämistä huoneenlämpötilan läheisyydessä. Pehmeillä elastomeereilla riittävä lujuus ennen ekstruuderia saadaan ilmastointilaitteella, joka jäähdyttää koneen ja vetopyörien ympäristöä. Viimeisenä vaihtoehtona modifiointiin on suuttimen halkaisijan suurentaminen. Jos elastomeerilla on korkea viskositeetti, jolloin vaadittava voiman siirtokyky vetopyöriltä suuttimelle on suuri, niin standardisuulake aiheuttaa liian paljon vastustusta.

Vuonna 2015 julkaistussa Saari et al. artikkelissa [49] filamentin taipumisesta aiheutuvat ongelmat on ratkaistu muuttamalla raaka-aineen muotoa. Artikkelissa kerrotaan, että TPE:eista on suhteellisen helppo valmistaa filamentteja teollisilla ruuviekstruudereilla, mutta juuri filamentin taipumisen takia niitä ei voida sellaisenaan käyttää 3D-tulostamiseen. Saari et al. [49] ovat kehittäneet ekstruusioon perustuvan mini-ekstruuderin, johon materiaali syötetään pelletteinä hopperin kautta. Ekstruuderin on yksiruuvinen, pienikokoinen ja helppokäyttöinen. Erillinen hopperi on valmistettu 3D-tulostamalla ABS:stä.

Ekstruuderin sylinterin lämmitys on toteutettu rengaslämmittimillä, joilla saadaan sopiva lämmönjakautuminen koko sylinteriin. Sylinterin alapäässä polymeerimateriaalin tulee sulaa kunnolla ja yläpäässä pitää olla viileämpää, etteivät pelletit sitoudu toisiinsa hoppe-
rissa. Ekstruuderin toimivuuden kannalta tulostussuuttimen lämpötilan pitää olla vakio ja riittävän korkea, että tulostettava materiaali virtaa helposti. Tulostettavan materiaalin pitää sulaa kokonaan ennen suutinta. Menetelmän hyvänä puolena on laaja ja kaupallinen materiaalivalikoima. Artikkelissa [49] testattiin kovuuksiltaan kolmea erilaista elastomeeria.

FDM:llä voidaan tulostaa modifioinnistakin huolimatta vain vähän erilaisia elastomeereja. TPE:ja voidaan 3D-tulostaa FDM:n lisäksi myös lasersintrauksella (SLS) sekä nestemäisiä silikoonikumeja ja ultraviolettisäteilyllä (UV:llä) kovettuvia polymeereja voidaan käyttää stereolitografiassa ja ruiskuttamalla tapahtuvassa teknologiassa [62, 63]. Ruiskuttamalla voidaan valmistaa kappaleita fotopolymeereista, jotka kovetetaan UV-lamppujen avulla. Näidenkin menetelmien ulottumattomiin jää vielä paljon erilaisia elastomeereja. Lukić et al. ovat tutkineet [62] elastomeeristen lateksien soveltumista ruiskuttamalla tapahtuvaan 3D-tulostamiseen. Pintajännityksiä ja viskositeetteja mittaamalla lopputulokseksi saatiin, että materiaalina lateksien tulostaminen on mahdollista, mutta vielä on tuloksellisia ongelmia ratkottavana.

5. FILAMENTIN VALMISTAMINEN

Kahta tai useampaa polymeeriä sekoittaessa komponentit tulee sekoittaa ensin homogeeniseksi massaksi. Kestomuoveja sekoitetaan sekä yksiruuvilla että kaksiruuvilla ekstruudereilla, jossa materiaalit altistetaan leikkausjännityksille [17]. Filamentin valmistaminen alkoi materiaalien sekoittamisella. Ensin sekoitettiin materiaaleja kaksiruuviekstruudetrilla (alaluku 7.1). Laatu ei ollut toivottua, joten testattiin sekoitukseen vaikuttavia lämpötiloja ja aikoja minisekoittimella (alaluku 7.2). Tämän jälkeen tehtiin tarvittavat muutokset kaksiruuviekstruuderin ja sekoitettiin uudelleen (alaluku 7.3). Muoviksi valittiin PP Ineos 402-CB12, jonka sulavirta on 12 g/10 min. Filamentissa käytettiin korkeamman sulavirran PP:a, koska GTR laskee seoksen virtaavuutta. Kierrätyskumi Hannemann HD C2 on kryogeenisesti murskattuja (alaluku 2.2.1) renkaita. Jauheen koko on alle 200 µm ja se sisältää tekstiilikuituja ja metallia alle 0,1 %. PP:n ja GTR:n yhteensopivuutta paranneltiin SEBS-g-MA Kraton FG 1901 -lisäaineella. Kaikissa seoksissa oli SEBS-g-MA:ta 10 paino-%.

5.1 1. vaihe: Kaksiruuviekstruuderin

Ekstruusiolla valmistetaan termoplastisista polymeereistä esimerkiksi putkia, kalvoja, kuituja ja granulaatteja. Ekstruusion aikana polymeerimateriaali sulatetaan, homogoidaan ja puristetaan suulakkeen läpi. GTR:n ja PP:n sekoitukset tehtiin kaksiruuviekstruuderilla Brabender DSE25 (kuva 7). Kaksiruuviekstruuderissa on kaksi ruuvia rinnakkain ja sitä käytetään tyypillisesti polymeerien ja lisäaineiden seostuksessa.

Ensimmäisen ekstruusion aikana mitattiin kumin sekoittamisen aikana vapautuvia päästöjä. Tämän vuoksi kumipitoisuudet olivat 20–60 % siten, että pitoisuutta nostettiin aina 10 %. Kaikissa sekoituksissa oli lisäaineena 10 % SEBS-g-MA:ta. Materiaalit punnittiin ämpäriin, sekoitettiin lusikalla ja syötettiin hopperiin pienissä erissä. Ekstruuderin lämpötilat olivat ruuvissa hopperilta suuttimelle 180–204 °C. Suuttimen jälkeen materiaali ohjattiin vesialtaaseen, jonka jälkeen se granuloitiin.

Sekoittamisen aikana ilmeni ongelmia, koska hienojakoista kumijauhetta oli hankala saada sekoittumaan tasaisesti isompien muovigranulaattien kanssa. Ongelmana oli, että hienojakoinen kumirouhe painui pohjalle ja granulaatit nousivat pintaan. Sekoituvuutta paranneltiin lisäämällä materiaalia hopperiin pienissä erissä. Kumipitoisuuden lisääntyessä materiaalin käsittely oli hankalampaa. Laatu oli epätasaisempaa ja välillä oli heikkoja kohtia, jolloin filamentti katkesi. Suurin ongelma kuitenkin oli se, että filamentissa oli havaittavissa turpoamista. Ekstruuderilla valmistettu filamentti oli silminnähdenkin karheaa ja huonolaatuista. Sekoittamisen aikana hieman muutettiin ekstruuderin lämpötiloja, mutta huomattavia parannuksia ei saatu aikaiseksi.



Kuva 7. Kaksiruuviekstruuderin Brabender DSE25.

5.2 2. vaihe: Kaksiruuvinen minisekoitin (DSM)

Minisekoittimella testattiin kumipitoisuuden, sekoituslämpötilan ja -ajan vaikutusta seokseen, koska kaksiruuvisekoittimella (alaluku 7.1) ei saatu valmistettua toivotuttua filamenttia. Mittaukset tehtiin kuvassa 8 olevalla kaksiruuvisekoittimella DSM Xploren TM 5 cm³, joka soveltuu hyvin pienten määrien sekoittamiseen. Sekoittimeen mahtuu kerralla maksimissaan 5 cm³ materiaalia [64]. Sekoittimessa on kaksi kartiomaista ruuvia, jotka pyörivät samaan suuntaan. Ruuvien pituudet ovat 90 mm ja kierrosnopeudet 5–400 rpm. Minisekoittimessa on kuusi erillistä lämpövyöhykettä, joiden maksimilämpötilat ovat 400 °C. Näytöltä voi seurata lämpötiloja, kierrosnopeutta, ruuvien vääntömomenttia ja sulan lämpötilaa. Materiaali syötetään sekoittimeen ulkopuolella olevalla pienellä hopperilla, josta materiaali painetaan käsin männän avulla ruuveille.

Kumipitoisuudet olivat 30–70 %, sekoituslämpötilat 160–200 °C ja sekoitusaika 1–8 min kierrosnopeuden ollessa 150 rpm. Kaikissa näytteissä oli lisäaineena SEBS-g-MA, jota oli lisätty seokseen 10 %. Sekoituksen annoskokona oli 3 g, jolla minimoitiin ruuvien momentin nousemista liian korkeaksi sekoituksen aikana. Kumi saatiin hyvin sekoittumaan DSM:llä muovin kanssa kaikilla pitoisuuksilla. Sekoitusaikalla ei myöskään ollut suurta vaikutusta ainakaan tarkasteltaessa näytteitä silmämääräisesti. Suurimmat erot, jotka sekoituksessa tulivat esille, johtuivat liian korkeasta sekoituslämpötilasta. Lämpötila ei saa nousta liian korkeaksi, ettei sekoituksen aikana tapahtuisi turpoamista. Tämä ilmiö oli nähtävissä jo 190 °C:ssa, jolloin näytteen pinnan epätasaisuus oli silmillä havaittavissa.



Kuva 8. Kaksiruuvinen minisekoitin (DSM).

5.3 3. vaihe: Kaksiruuviekstruuder

Minisekoittimella valmistettujen näytteiden perusteella (alaluku 7.2) valitsimme kaksiruuvisella ekstruuderilla (kuva 7) tehtävän toisen sekoituksen lämpötilaksi 180 °C. Ismail et al. ovat sekoittaneet [35] GTR:ää ja PP:a (sulaindeksi on 14 g/10 min, 230 °C) samassa lämpötilassa kierrosnopeuden ollessa 50 rpm ja kumipitoisuuksien 20–60 %.

Lämpötila säädettiin 180 °C:ksi koko ruuvien matkalle. Lämpötilan laskemisen lisäksi muutimme myös ekstruuderissa olevan ruuvien rakennetta siten, että saimme lisättyä sinne kaasuvyöhykkeen kaasunpoistolle. Kumin tasaisen sekoittuvuuden parantamiseksi syötettäväksi valittiin gravimetrinen syöttö. Sekoittuvuutta parannettiin lisäksi syöttämällä ämpäriin punnittu ja sekoitettu materiaali pienissä erissä hopperiin. Tällä kertaa sekoitet-

tiin vain materiaalia, jossa kierrätyskumipitoisuus oli 40 %. Muutoksien jälkeen filamentin laatu parani huomattavasti: filamentin pinta oli tasaisempi ja siinä oli vähemmän heikkoja kohtia. Osa materiaalista granuloitiin ja osasta valmistettiin filamenttia. Filamentin valmistaminen tapahtui siten, että yksi henkilö käsin kieritti filamenttia rullalle toisen filamentin mennessä granulaattoriin. Filamentissa oli myös suuria vaihteluita halkaisijassa ja haasteena olikin tällä menetelmällä saada oikean paksuista filamenttia aikaiseksi.

6. MATERIAALIEN TUTKIMUSMENETELMÄT

Filamenttia ja valmistettua materiaalia testattiin kapillaarireometrilla, termogravimetrisellä analyysillä (TGA:lla), differentiaalisella pyyhkäisykalorimetrillä (DSC:llä) ja vetokokeella. Testien tarkoituksena on selvittää seoksen virtaavuusominaisuuksia, mekaanisia ominaisuuksia ja soveltuvuutta 3D-tulostamiseen.

6.1 Kapillaarireometri

Kapillaarireometrilla määritellään muovien ja kumien virtausominaisuuksia mittaamalla painetta, joka vaaditaan työntämään materiaali ohuen kanavan läpi tietyllä virtausnopeudella. Kapillaarireometrilla saatujen tulosten tärkeimpänä päämääränä on saada piirrettyä kuvaaja leikkausnopeudesta ja viskositeetista mahdollisimman suurelta leikkausnopeusalueelta. Viskositeetikäyrän muoto on riippuvainen moolimassajakaumasta ja moolimassan suuruus vaikuttaa viskositeettitasoon. Saatuja tuloksia voidaan käyttää materiaalin valintaan ja polymeerien kehittämiseen. Prosessointia voidaan myös mallintaa ja etsiä mahdollisia ongelmakohtia käyttämällä apuna kapillaarireometrilla saatuja tuloksia. [65]

Määritettäessä viskositeettia oletetaan, että neste ei puristu kokoon sekä virtaus on isotermita ja stationaarista. Lisäksi oletetaan ettei paine vaikuta viskositeettiin eikä kapillaarin seinällä esiinny liukumista. Nopeusjakauma oletetaan vakioksi virtaussuunnassa eli kapillaarissa olevan nesteen oletetaan käyttäytyvän newtonisen nesteen tapaan. Edellä esitettyjen oletuksien pohjalta johdetuissa yhtälöissä näennäinen leikkausnopeus on

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{4Q}{\pi R^3}, \quad (1)$$

näennäinen leikkausjännitys kapillaarin seinällä

$$\sigma_{ap} = \frac{\Delta p}{2L/R} \quad (2)$$

ja näennäinen viskositeetti

$$\eta_{ap} = \frac{\sigma_{ap}}{\dot{\gamma}_{ap}}. \quad (3)$$

Yhtälöissä (1–3) Q on tilavuusvirta, R kapillaarin säde, Δp painehäviö kapillaarin yli ja L on kapillaarin pituus. [65]

Epänewtonisella nesteellä, kuten polymeereillä, viskositeetti ei ole vakio, vaan se muuttuu leikkausnopeuden mukaan. Useimmat polymeerit ovat leikkausohenevia, jolloin leikkausnopeuden kasvaessa viskositeetti pienenee. Tällöin nopeusjakauma ei ole parabolinen, kuten viskositeettia määritettäessä (1–3) on oletettu. Rabinowitch-korjauksen avulla

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{ap} \left(\frac{3n+1}{4n} \right), \quad (4)$$

missä

$$n = \frac{d(\log \sigma_{ap})}{d(\log \dot{\gamma}_{ap})}, \quad (5)$$

saadaan määritettyä leikkausnopeus vastaamaan leikkausohenevaa nestettä. [65]

Kapillaarireometrissa sula materiaali supistuu tullessaan kapillaariin ja laajenee tullessaan kapillaarista ulos. Nämä ilmiöt aiheuttavat mitattuun paineeseen painehäviön. Bagley-korjauksella otetaan huomioon kapillaarin yli syntyvä painehäviö. Korjauksen tekeminen edellyttää, että mittaukset on tehty vähintään kahdella saman paksuisella kapillaarilla, joiden pituudet ovat erilaisia. Halkaisijan pysyessä vakiona jokaisella kapillaarilla sisään- ja ulostulon vaikutukset ovat samat, jolloin todellinen paine saadaan määritettyä kapillaarin pituuden ja leikkausnopeuden yhtälöstä. Ekstrapoloimalla tulokset vastaamaan kapillaaria, jonka pituuden ja halkaisijan suhde on nolla, saadaan määritettyä painehäviö Δp_e , jolloin todellinen leikkausjännitys on [65]

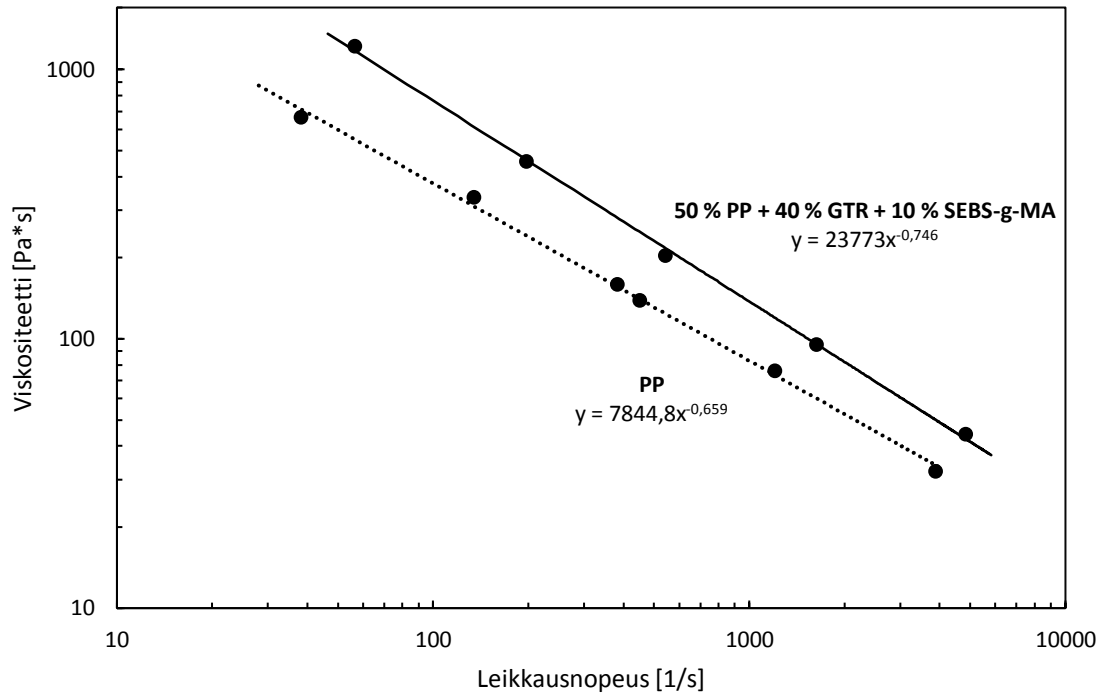
$$\sigma_w = \frac{\Delta p - \Delta p_e}{2L/R}. \quad (6)$$

Kapillaarireometrilla Göttfert Rheograph 6000 (kuva 9) suoritettut mittaukset tehtiin puhtaalle PP:lle sekä materiaalille, jossa oli 40 % GTR:ää, 50 % PP:a ja 10 % SEBS-g-MA:ta. Kuivat granulaatit laitettiin tiiviisti kahteen sylinteriin, jonka jälkeen odoteltiin materiaalin lämpenemistä mitattavaan lämpötilaan, joka oli tässä tapauksessa 180 °C. Materiaalin lämpenemisen jälkeen alkoi varsinainen mittaaminen, jossa mitattiin painetta juuri ennen kuin materiaali menee kapillaariin. Paine mitattiin silloin, kun virtausnopeus oli vakioitunut. Puhtaalla PP:lla molemmista sylintereistä saatiin kuusi eli yhteensä 12 mittauspistettä leikkausnopeuksien ollessa 38–3900 1/s ja PP:n ja GTR:n seokselle mittauspisteitä oli yhteensä kymmenen leikkausnopeuksien ollessa 30–3000 1/s. Mittauksessa käytettiin kahta erilaista kapillaaria, joiden halkaisijat olivat samat ja pituudet vaihtelivat siten, että pituudet ja halkaisijat olivat 10 mm/1 mm ja 30 mm/1 mm.



Kuva 9. Kapillaarireometri Göttfert Rheograph 6000.

Kapillaarireometrilla mitatuista paineista saatiin laskettua leikkausnopeus, leikkausjännitys ja viskositeetti. Laskennalliset tulokset puhtaan PP:n ja 40 % GTR:ää sisältävien näytteiden näennäisistä ja korjatuista (Rabinowitch ja Bagley) arvoista ovat liitteessä A. Viskositeetin muuttuminen leikkausnopeuden funktiona puhtaan PP:n ja seoksen korjatuista arvoista on esitetty kuvassa 10. Kuvasta nähdään, että materiaalit ovat leikkausohenevia eli viskositeetit pienenevät leikkausnopeuden kasvaessa. Kaikki mitatut arvot ovat lineaarisella alueella eli moolimassajakauman suuruutta ei kuvaajan muodosta pystytä arvioimaan. Lee et al. artikkelissa [28] mainitaan, että viskositeettitaso nousee kompatibilisaattorin lisäyksessä eli seoksella on suurempi moolimassa kuin puhtaalla PP:lla. Vastaava viskositeettitason nouseminen on havaittavissa myös kuvassa 10. Muutokset viskositeettitasossa johtuvat siitä, että kumipartikkelit ja lisäaineet vaikeuttavat seoksen virtaavuutta ja liikkuvuutta (alaluku 3.1).



Kuva 10. Kapillaarireometrilla mitatuista ja korjatuista (Rabinowitch ja Bagley) arvoista lasketut viskositeetit leikkausnopeuden funktiona.

Laskennallisten tulosten lisäksi mittauksen yhteydessä saatiin viitteitä materiaalin sopivuudesta 3D-tulostamiseen. Kapillaari vastaa 3D-tulostimessa olevaa suutinta. Sekoitettu materiaali pysyi hyvin kasassa myös kapillaarin jälkeen ja ulostullut filamentti oli silmämääräisesti tarkasteltuna vastaavanlainen kuin ekstruuderilla valmistettu. Mittauksen aikana liikkuvan männän nopeus kasvoi ja varsinaisten mittausten jälkeen sylinterissä jäljellä olevat materiaalit tulivat nopeasti ulos kapillaarista. Filamentti ei ehtinyt kokonaan jäähtymään kapillaarin jälkeen, jolloin filamentit tarttuivat toisiinsa kiinni. Tästä voidaan päätellä, että myös 3D-tulostamisessa kerrokset tarttuisivat toisiinsa.

6.2 Termogravimetrinen analyysi (TGA)

TGA:lla tutkitaan näytteen massan muutosta lämpötilan ja/tai ajan funktiona. Massan muutoksia mitataan lämmitettäessä, jäähdyttäessä tai pitämällä näytettä vakio- lämpötilassa . TGA perustuu massassa ja lämpötilassa tapahtuvien muutosten havaitsemiseen. Näytettä lämmitetään pienessä uunissa joko konvektiolla tai säteilyttämällä. Massan muutoksen johtuvat näytteessä tapahtuvista haihtumisista, hajoamisista tai kemiallisista muutoksista. Polymeereillä esiintyy tavallisesti massahäviötä lämpötilan noustessa hitaasti hapettavassa kaasukehässä [66]. Massan muutos mitataan voiman muutoksena varsi- vaa'assa vertailtaessa näytteessä tapahtuvia muutoksia referenssinäytteeseen. Tulokset ilmoitetaan komponenttien osuuksina massaprosentteina. Mittaustulosten avulla saadaan tietoa mm. muovien hajoamislämpötiloista, vanhenemista sekä määritellään kosteus- ja lisäainepitoisuuksia. [67]

Termogravimetrinen mittaus tarkoittaa näytteen todellisia pitoisuuksia ja PP:n lisäaineita. Mittaukset tehtiin laitteella Netzsch STA 409 C/CD. Mitattavia näytteitä oli yhteensä viisi: PP, SEBS-g-MA, GTR ja DSM:llä valmistetut näytteet, joissa kumipitoisuudet olivat 40 ja 70 % (alaluku 5.2). Mittaukset tehtiin ilmassa lämpötilan ollessa 55–800 °C. Lämpötilaa nostettiin 10 °C/min. Lämpötilaa nostettaessa huoneenlämpötilasta ensimmäisenä polymeeristä haihtuvat kosteudet, jäännösluottimet sekä alhaisen moolimassan lisäaineet. Nämä haihtumiset tapahtuvat tyypillisesti alle 300 °C:ssa. Lämpötilaa yhä edelleen nostettaessa polymeerien väliset sidokset alkavat katkeilla ja polymeerit tuhoutuvat. Polymeerien tuhoutumiset tapahtuvat 200–800 °C:ssa ja jäljelle jäävän massan avulla voidaan analysoida mahdolliset epäorgaaniset komponentit. [66]

Näytteistä mitattujen eri komponenttien massaprosenttiosuudet ovat taulukossa 2 ja alkuperäiset kuvaajat ovat liitteessä B. Mittaustuloksia tulkittaessa tulee muistaa, että mittaukset tehtiin vain yksittäisille pienille näytteille. Mittauksissa havaitaan, että näyte PP koostuu yhdestä komponentista, jonka prosenttiosuus on 97,3 %. SEBS-g-MA koostuu kahdesta eri polymeerikomponentista, joiden pitoisuudet ovat 93,2 ja 5,42 %. GTR koostuu renkaiden elastomeereistä 44,2 % (alaluku 2.1) ja hiilestä 47,6 %. Elastomeeripitoisuus on ilmoitettu yhtenä arvona, koska renkaissa olevien elastomeerien todellisia pitoisuuksia on hankala eritellä yhden mittausmenetelmän ja -tuloksen perusteella. DSM:llä valmistetut näytteet sisältävät näitä kaikkia komponentteja: kahta erilaista polymeeriä ja hiiltä. Kaikissa näytteissä oli lisäksi myös mitatuissa lämpötiloissa hajoamattomia epäorgaanisia yhdisteitä. Seosten mittaustuloksista nähdään, että polymeeri A:n osuus pienenee kumipitoisuuden kasvaessa ja polymeeri B:n sekä hiilen osuudet kasvavat. Seoksien hiilipitoisuudet eivät kuitenkaan ole samassa suhteessa puhtaassa GTR:ssä olevan hiilipitoisuuden kanssa, joten todellinen kumipitoisuus on pienempi kuin mitä DSM:llä sekoitettiin. Tämä voinee johtua siitä, ettei hienojakoiset kumipartikkelit ole välttämättä 100 %:sti menneet sekoittimeen, vaan osa 3 g:n näytemäärästä on voinut jäädä mitta-astian ja suuttimen reunoille. Todellisia pitoisuuksia on myös vaikea määrittää pelkän hajoamisen perusteella, koska seoksissa tapahtuu useita hajoamisia päällekkäin. Polymeeri B:n osuus kasvaa seoksissa kumipitoisuuden kasvaessa ja polymeerikomponentin pitoisuus on jopa suurempi kuin puhtaalla SEBS-g-MA:lla, vaikka lisäainetta on seoksessa vain 10 %. Pitoisuuden kasvaminen johtuneekin myös GTR:ssä olevista elastomeereistä. GTR:ssä on havaittavissa myös hajoamisreaktioita samoissa lämpötiloissa kuin missä polymeeri B:n hajoamiset tapahtuvat. Esimerkiksi SEBS-g-MA:n kemiallisella rakenteella on yhteneväisyyksiä SBR:n kanssa, kun molemmista löytyy aromaattisia yhdisteitä yhdistyneinä hiiliketjuihin. Mittaustuloksista voidaan eri komponenttipitoisuuksien lisäksi päätellä ettei materiaaleissa tapahdu suuria termisiä hajoamisia prosessointien aikana, koska kumi-seosten hajoamiset alkavat noin 260 °C:ssa.

Taulukko 2. Termogravimetrisellä analyysillä mitatut komponenttien pitoisuudet.

Näyte	Polymeeri A	Polymeeri B	Hiili	Jäännös- massa
PP	97,3 %	-	-	3,86 %
SEBS-g-MA	93,2 %	5,42 %	-	3,32 %
40 % GTR	82,8 %	6,67 %	6,60 %	5,97 %
70 % GTR	67,2 %	10,15 %	16,5 %	7,65 %
GTR	44,2 %	sisältyy poly- meeri A:han	47,6 %	10,6 %

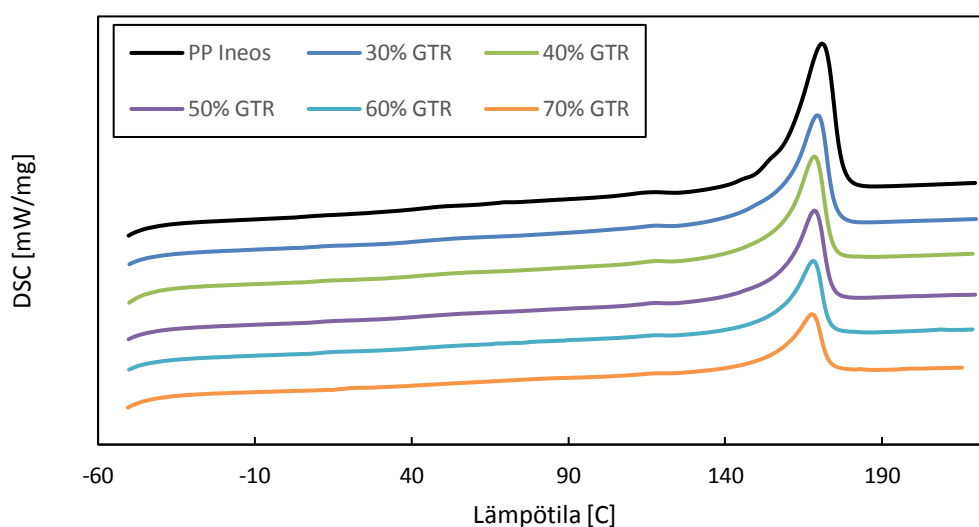
6.3 Differentiaalinen pyyhkäisykalorimetri (DSC)

DSC:tä käytetään laajasti polymeeritutkimuksessa. Sillä voidaan karakterisoida materiaalin sulamispisteitä, pehmenemispisteitä sekä muita materiaaliominaisuuksia kuten ominaislämpöä, kiteisyysastetta ja reaktiokinetiikkaa. DSC on analyttinen mittaussuunnitelma, jossa mitataan lämpövirtaa kontrolloidussa lämpötilassa ja ympäristössä. DSC lämmittää tai jäädyttää materiaalia, jolloin energiaa absorboituu tai vapautuu materiaalin kemiallisissa tai fysikaalisissa muutoksissa. Lämpöenergian muutoksia mittaamalla tulkitaan materiaalissa tapahtuvia muutoksia. Lisäaineet voivat vaikuttaa materiaalin lämpöominaisuuksiin. Lasittumislämpötila T_g , sulamispiste tai uudelleen kiteytymisen piste voivat muuttua lisäaineen lisäämisen vaikutuksesta. Yksi yleisimmistä laboratoriokohteista on tehdä mittaukset sekä lisäainetta sisältävistä että puhtaista näytteistä. Silloin voidaan vertailla T_g :n tai muiden lämpöominaisuuksien muutoksia. [68]

Lasisiirtymälämpötila T_g on osittaiskiteisten ja amorfisten polymeerien muutoslämpötila, jonka yläpuolella molekyylit pääsevät liikkumaan materiaalissa. Materiaali muuttuu lämmitettäessä kovasta ja lasimaisesta taipuisaksi. T_g näkyy graafisessa kuvaajassa materiaalin lämpökapasiteetin muutoksena, koska amorfiset osat sitovat energiaa sulaessaan. Materiaalilla voi olla myös kaksi lasisiirtymälämpötilaa. Sulamispisteessä lämpöenergiaa absorboituu eli käyrässä näkyvä muutos on endoterminen. Polymeereillä ei ole tarkkaa sulamispistettä vaan alue, jossa sulaminen tapahtuu. Muovien prosessoinnin kannalta ollaan usein kiinnostuneita prosessoinnin minimilämpötilasta, jolloin määritellään lämpökäyrän huippulämpötila. Sulamisentalpia kertoo, kuinka paljon energiaa tarvitaan polymeerin sulattamiseen. Kuvaajasta sulamisentalpia määritetään sulamispisteestä syntyvän huipun pinta-alana. Pinta-alan avulla voidaan määrittää myös kiteisyysaste. [68]

Mittaukset tehtiin puhtaalle PP:lle ja 30–70 % GTR:ää sisältäville seoksille. Kaikissa seoksissa oli 10 % SEBS-g-MA:ta ja loput PP:a. Seokset oli valmistettu DSM:llä (alaluku

7.2). DSC mittaukset tehtiin jäähdyttämällä materiaali nestetypellä $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$:een, jonka jälkeen materiaalia lämmitettiin $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, kunnes saavutettiin lämpötila $220\text{ }^{\circ}\text{C}$:tta. DSC mittauksista saatiin kuvaajat (kuva 11), joista lämpöenergian muutokset näkyvät mitatulla lämpötilavälillä. Kuvaajista nähdään, että mittauksen aikana näytteissä tapahtui vain endotermisiä reaktioita. Mitään merkittäviä muutoksia ei kumin lisäämisellä ole termisiin ominaisuuksiin. Jokaisessa kuvaajassa on nähtävillä yksi iso kompleksipiikki. Piikki on sulamispiste, joka laskee hieman ($171,0 \rightarrow 168,8\text{ }^{\circ}\text{C}$). Piikin pinta-ala pienenee kumipitoisuuden lisääntyessä eli seoksen sulattamiseen tarvitaan sitä vähemmän energiaa mitä enemmän kumia seoksessa on. Seoksen kiteisyysaste myös pienenee kumimäärän lisääntyessä. Jokaisessa käyrässä on nähtävillä vähän yli $100\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa pienempi kompleksipiikki. Tämä on todennäköisesti PP:ssa olevassa lisäaineesta johtuva muutos. Lisäaine on mahdollisesti matalantihyden PE:ä (LDPE:ä), jota voidaan käyttää väriaineena tai iskunkestävyyden parantajana (alaluku 2.2). Lasisiirtymälämpötilaa on aika mahdotonta nähdä näistä kuvaajista, koska se on niin pieni. Kuvaajaa suurennettaessa nähdään pieni muutos noin $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ lähetyvillä, joka mahdollisesti on polymeerin T_g . Mitattuja tuloksia voidaan käyttää apuna tulostuslämpötilaa valittaessa. Suuttimen lämpötilan täytyy olla suurempi kuin siitä läpimenevän materiaalin sulamispiste.



Kuva 11. DSC:llä mitatut muutokset lämpötilan funktiona kierrätyskumiseoksissa.

6.4 Vetokoe

Materiaalin käyttäytyminen lyhytaikaisen vedon aikana on yleisin määritettävä materiaaliominaisuus [69]. Vetokokeessa standardin mukaista vetokoesauvaa venytetään pituussunnassa vakionopeudella. Tulosten perusteella saadaan tietoa materiaalin lujuus-, sitkeys-, ja jäykkyysominaisuuksista. Testituloksia voidaan hyödyntää niin materiaalin valinnassa kuin tuotannon laadunvarmistuksessa. Vetokokeessa mitattujen tulosten avulla voidaan määrittää mm. kimmomoduuli, vetolujuus, myötöraja ja murtolujuus [70].

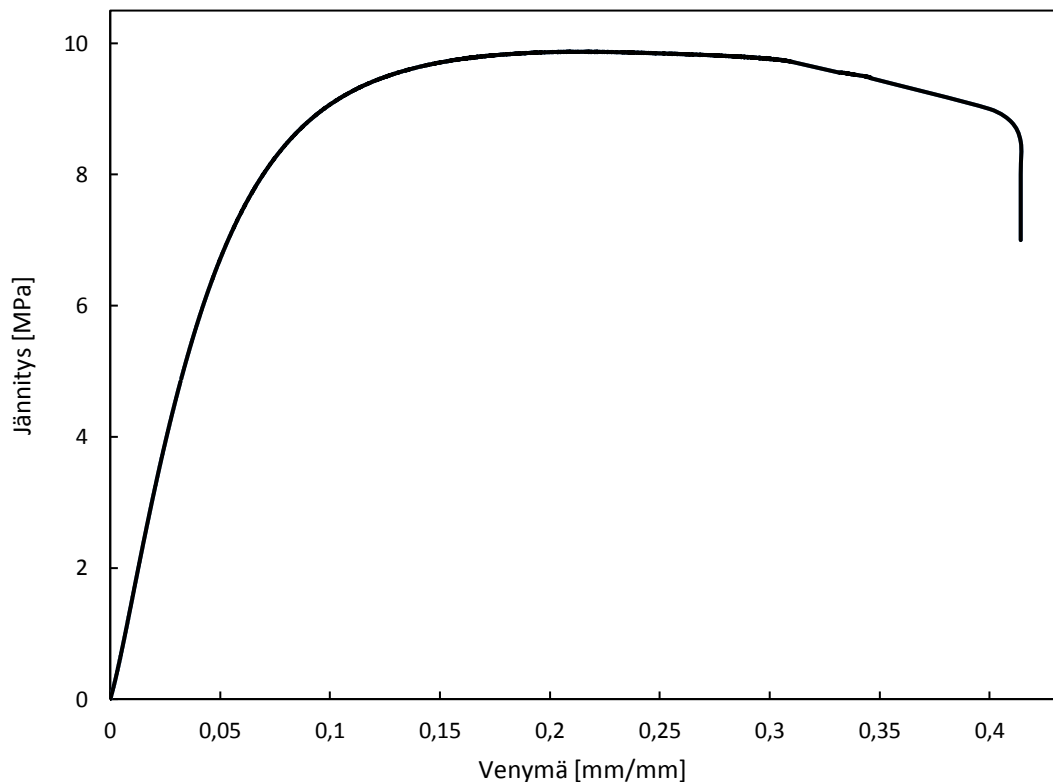
Vetokokeella tehdyt mittaukset tehtiin vetolaitteella Instron 5967 (kuva 12). Mittauksen tekeminen alkoi näytteiden valmistamisella. Mittaukset tehtiin filamentille eikä standardien mukaiselle vetokoesauvalle. Filamentti oli valmistettu ekstruusiolla (alaluku 7.3) ja sen koostumus oli 40 % GTR:ää, 50 % PP:a ja 10 % SEBS-g-MA:ta. Ensiksi eripuolelta valmistettua filamenttia leikattiin saksilla 10 samanmittaista näytettä. Mittaukset on hyvä tehdä ainakin viidelle näytteelle [69]. Näytteiden halkaisijat mitattiin työntömitalla ja näyte laitettiin vetokoneen leukojen väliin, joiden etäisyys oli säädetty vakioksi (50 mm). Näytteiden kiinnittämisen apuna käytettiin silikonisia lappuja näytteen molemmilla puolilla, etteivät leuat rikkoisi materiaalia ja ettei näyte liukuisi leukojen välissä mittauksen aikana. Näyte pyrittiin asentamaan suoraan vetoleukojen väliin. Vetokoe oli suunniteltu siten, että näytettä vedettiin kokoajan tasaisella nopeudella 5 mm/min. Vetokokeen aikana mitattiin aikaa, venymää ja vetämiseen tarvittavaa voimaa siihen asti kunnes näyte katkesi. Mittausten jälkeen katkenneet näytteet poistettiin ja palautettiin kone takaisin alkuasentoon seuraavaa mittausta varten.



Kuva 12. Vetolaite Instron 5967.

Vetokokeella saadut tulokset on koottu kuvaan 13, jossa kymmenen mittaustuloksen arvoista on piirretty keskiarvokuvaaja. Jokaisen mittauksen arvot ja jännitys-venymä-kuvaajat ovat liitteessä C. Kimmomoduuli on ekstruusiolla valmistetulle filamentille keskimäärin 160 MPa. Vetokokeen jännitys-venymäkäyrän muoto on tyypillinen kesto-muoveille: materiaalissa tapahtuu ensin venymistä, jonka jälkeen myötyminen tapahtuu

ilman voiman lisäämistä. Myötöjännitys on $9,9 \pm 1,2$ MPa myötövenymän ollessa 22 ± 3 %. Mittauksissa oli luettavissa myös selkeä murtumiskohta. Murtovenymä on vain $41,4 \pm 12$ % kierrätyskumipitoisuuden ollessa 40 %. Vetokokeen perusteella valmistamamme filamentti lukeutuu valtamuoveihin (alaluku 2.2), koska TPE:eilla murtovenymän on oltava vähintään 100 % (alaluku 2.3). Tuloksia ei voida suoraan verrata kirjallisuudessa esitettyihin mittaustuloksiin, koska mittauksia ei ole tehty standardien mukaisille veto-koesauvoille. Ismail et al. artikkelissa [35] PP:n ja GTR:n sekoitussuhteen ollessa 50/50 paino-% seos on luokiteltu myös valtamuoviksi, mutta murtovenymä on vain puolet filamentilla mitatuista arvoista. Erot tuloksissa johtunee mittausjärjestelyistä tai SEBS-g-MA:n yhteensopivuutta parantavasta vaikutuksesta. Jos PP:n ja GTR:n sekoituksesta halutaan valmistaa TPE:a, seokseen pitää lisätä jotakin muuta kumia [23]. Lisättävä kumi voi olla puhdasta, devulkanoitua ja regeneroitua.



Kuva 13. Filamenteille tehtyjen vetokokeiden tuloksista piirretty keskiarvokuvaaja.

7. 3D-TULOSTAMINEN KIERRÄTYSKUMILLA

Tässä luvussa 3D-tulostetaan luvussa 5 valmistetulla filamentilla. Tarkoituksena on osoittaa filamentin soveltuvuus 3D-tulostamiseen FDM:llä.

7.1 Castor

Ensimmäisenä tulostamista kokeiltiin TTY:n avaruusteknillisen kerhon, Castor:n, 3D-tulostimella. Tulostin on kerholaisten rakentama suoraan ekstruusioon perustuva 3D-tulostin. 3D-tulostimesta saatiin vähän materiaalia ulos työntämällä käsin filamenttia, mutta vetopyörien avulla syöttäminen ei onnistunut. Ongelmana oli se, että tavallisiin tulostusmateriaaleihin verrattuna karhea lanka ei liikkunut alumiinisten osien välissä. Ongelmaa pyrittiin ratkaisemaan lisäämällä painetta, mutta silloin hieman elastinen lanka venyi ja jäi mutkalle vetopyörien väliin, eikä tulostimesta saatu mitään ulos. Tulostaminen voisi onnistua modifioimalla suutinta vaihtamalla alumiiniset osat polytetrafluorieteenillä (PTFE:llä) päällystettyihin, jolloin lanka liikkuisi paremmin syöttöputkessa.

7.2 Prenta

3D-tulostamista kokeiltiin myös tulostinvalmistajan Prentan toimitiloissa laitteella Prenta Duo. Materiaalin puolesta tulostaminen onnistui hyvin. Materiaalia saatiin suuttimesta ulos ja myös osa testikappaleesta saatiin tulostettua (kuva 14). Tulostuslämpötila oli noin 230 °C ja tulostusnopeus noin 50 % hitaampi verrattuna perinteisiin tulostusmateriaaleihin. Ongelmana oli filamentin epätasalaatuisuus. 3D-tulostin on ohjelmoitu filamentille, jonka paksuus on 1,75 mm. Filamentin paksut kohdat eivät mahtuneet vetopyörien väliin ja ohuissa kohdissa pyörät pyörivät tyhjä. Haasteena oli myös materiaalin tarttuminen tulostusalustaan. Tätä ei voitu filamentin laadusta johtuen testata enempää, mutta tartunta tulostusalustaan ei ollut riittävää PLA:lla ja ABS:llä käytettävillä tartunta-aineilla.



Kuva 14. 40 % kierrätyskumia sisältävästä filamentista 3D-tulostettuja kappaleita.

8. YHTEENVETO

Yksi tapa hyödyntää käytöstä poistettuja renkaita on murskata niitä ja sekoittaa esimerkiksi kestopuoviin, jolloin tavoitellaan alhaisempia kustannuksia ja iskulujuutta. GTR:llä on huono yhteensopivuus PP:n kanssa ja ilman lisäaineita seos on kahden yhteen sopimattoman polymeerin sekoitus. Ominaisuuksia voidaan parantaa kompatibilisaattoreilla, reaktiivisilla funktionaalisilla ryhmillä tai devulkanoimalla kumipartikkeleiden pintaa. Käytettäviä lisäaineita ovat esimerkiksi SEBS, SEBS-g-MA, EPDM-g-MA ja bitumi.

Yleisin 3D-tulostustapa on FDM, jossa käytetyimmät tulostusmateriaalit ovat PLA ja ABS. 3D-tulostamalla saadun kappaleen rakenne on kerroksellinen ja siinä on ilmarakoja. Valmistustavasta johtuen pinnankarheudet ovat erilaisia pysty- ja vaakasuorilla pinnoilla, joka kannattaa ottaa huomioon kappaletta suunniteltaessa. Yksinkertainen tapa lisätä tulostettavan kappaleen toiminnallisuutta on lisätä filamenttiin partikkeleita tai kuituja. Elastiset kumit tuovat lisähaasteita 3D-tulostamiseen ja vaativat usein tulostimien modifiointia. Pehmeiden filamenttien syöttäminen ei ole mahdollista taipumisen takia sellaisenaan perinteiseen 3D-tulostimeen. Vaihtoehtona on estää filamenttien taipuminen vetopyörien jälkeen tai käyttää raaka-ainetta granulaatteina tai nestemäisinä polymeereinä.

Työn tarkoituksena oli valmistaa kierrätyskumia sisältävää filamenttia, jota voitaisiin käyttää 3D-tulostamisessa. Filamentin valmistaminen alkoi sekoittamalla GTR:ää, PP:a ja SEBS-g-MA:ta kaksiruuvisella ekstruuderilla. Ensimmäisellä sekoituskerralla filamentin laatu oli todella huonoa, koska sekoituksen aikana tapahtui turpoamista. Sekoituksen toisessa vaiheessa testattiin kumipitoisuuden, sekoituslämpötilan ja -ajan vaikutusta seokseen DSM:llä. Tärkein huomio, joka DSM:llä tuli esille oli se, että sekoituslämpötila ei saa nousta liian korkeaksi. Minisekoittimella tehtyjen näytteiden perusteella sekoituslämpötilaa toiselle sekoitukselle kaksiruuviselle ekstruuderille laskettiin 200°C:sta 180°C:seen. Kaksiruuviseen ekstruuderiiin lisättiin myös kaasunpoistovyöhyke ja gravimetrinen syöttö. Muutoksien jälkeen filamentin laatu parani huomattavasti, mutta pak-suudessa oli suuriakin vaihteluita.

Filamentin valmistamisen jälkeen materiaalia testattiin kapillaarireometrillä, TGA:lla, DSC:llä ja vetokokeella. GTR ja SEBS-g-MA vaikeuttavat seoksen prosessoitavuutta. Reologisten tulosten lisäksi kapillaarireometrasta saatiin viitteitä siitä, että tulostettavat kerrokset tarttuisivat toisiinsa. Termisissä ominaisuuksissa ei tapahdu suuria muutoksia, kun PP:iin lisätään GTR:ää. Vetokokeet tehtiin standardista poiketen filamentille eikä vetokoesauvoille. Mittaustulosten perusteella 40 % GTR:ää sisältävä seos lukeutuu valtamuoveihin, koska murtovenymä on pienempi kuin 100 % eikä seoksessa tapahdu TPE:lle tyypillistä faasierottumista.

Testien perusteella voidaan sanoa, että GTR:stä, PP:sta ja SEBS-g-MA:sta valmistettua materiaalia on mahdollista käyttää 3D-tulostamiseen. Tulostamisessa haasteena oli karhea ja epätasainen filamentti. 40 % kierrätyskumia sisältävästä filamentista tulostetut kerrokset tarttuivat toisiinsa ja filamentista saatiin valmistettua osa mallin mukaisesta kappaleesta. Ennen seuraavia 3D-tulostuskertoja filamentin pitää olla tasalaatuisempaa, jota voisi valmistaa esimerkiksi filamenttiekstruuderilla.

Tätä diplomityötä voisi täydentää jatkotutkimuksilla. Mahdollisia käyttökohteita mietittäessä materiaalia ja siitä valmistettuja kappaleita tulisi testata lisää. Mielenkiintoista olisi myös tietää miten erilaiset GTR:n käsittelyt ja lisäaineet vaikuttavat seokseen ja sen ominaisuuksiin. Mahdollisesti voisi testata myös kumimäärän lisäämistä ja TPE:n valmistamista.

LÄHTEET

- [1] M. Sienkiewicz, J. Kucinska-Lipka, H. Janik, A. Balas, Progress in used tyres management in the European Union: A review, *Waste Management*, Vol. 32, No. 10, 2012, pp. 1742–1751.
- [2] Jäteläki 17.6.2011/646, 2011. Saatavissa: <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646#L6P46>.
- [3] Directive on the Landfill of Waste - 1999/31/EC, 1999. Saatavissa: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:31999L0031&from=EN>.
- [4] ERTMA Annual Report 2013/2014, 32 p. Saatavissa: http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/etrma-annual-report-2014_web_single_pages.pdf.
- [5] M. Myhre, D.A. MacKillop, Rubber recycling, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 75, No. 3, 2002, pp. 429–474.
- [6] D. Mangaraj, Rubber Recycling by Blending with Plastics, in: K. Sadhan, A. Isayev, K. Khait (ed.), *Rubber Recycling*, CRC Press, 2005, 52 p.
- [7] H. Lipson, M. Kurman, *Fabricated: The New World of 3D Printing*, John Wiley & Sons, Somerset, NJ, USA, 2013, 320 p.
- [8] S. Silvennoinen, *Raaka-ainekäsikirja. 4, Muovit ja kumit, 2. uud. p., Metalliteollisuuden kustannus*, Helsinki, 2001, 172 s.
- [9] J.G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers: Second Edition*, in: *Handbook of Thermoplastic Elastomers: Second Edition*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1–441.
- [10] B. Rodgers, W. Waddell, Chapter 14 - Tire Engineering, in: J.E. Mark, B. Erman, C.M. Roland (ed.), *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*, Academic Press, Boston, 2013, pp. 653–695.
- [11] Continental AG, Tyre Basics Passenger Car Tyres, 2008, 30 p. Saatavissa: http://www.continental-tyres.com.au/www/download/tyres_au_en/general/downloads/download/reifengrundlagen_en.pdf.
- [12] A. Evans, R. Evans, The Composition of a Tyre: Typical Components, The Waste & Resources Action Programme, 2006, 5 p. Saatavissa: <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/2%20-%20Composition%20of%20a%20Tyre%20-%20May%202006.pdf>.

- [13] Ambient Versus Cryogenic Grinding, CWC, Best Practices in Scrap Tires & Rubber Recycling, Seattle, USA, 1998, 2 p.
- [14] M. Forrest, Recycling and Re-Use of Waste Rubber, Chapter 6 - Production of Rubber Crumb, Smithers Rapra Technology, 2014, 48 p.
- [15] C. Jacob, S. De, Powdered Rubber Waste in Rubber Compounds, in: K. Sadhan, A. Isayev, K. Khait (ed.), Rubber Recycling, CRC Press, 2005, 34 p.
- [16] C. Harper, Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, Fourth Edition, McGRAW-HILL, New York, 2002.
- [17] J. Seppälä, Polymeeriteknologian perusteet, 5. tark. ja korj. p., Otatieto, Helsinki, 2005, 346 s.
- [18] J.A. Brydson, 11 - Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene, and Diene Rubbers, in: J.A. Brydson (ed.), Plastics Materials (Seventh Edition), Butterworth-Heinemann New, Oxford, 1999, pp. 247–310.
- [19] V.R. Sastri, Chapter 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene, in: V.R. Sastri (ed.), Plastics in Medical Devices, William Andrew Publishing, Boston, 2010, pp. 73–119.
- [20] Impact Copolymer Resin: 402-CB12, BP Chemicals Limited, verkkosivu. Saatavissa: (viitattu 12.09.2016): http://www.hjk-polymers.eu/app/download/5784586297/PP+Copo+BP_402-CB12.pdf.
- [21] L.W. McKeen, 9 - Polyolefins, Polyvinyls, and Acrylics, in: L.W. McKeen (ed.), Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition), William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 145–193.
- [22] S.L. Zhang, Z.X. Xin, Z.X. Zhang, J.K. Kim, Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder, Waste Management, Vol. 29, No. 5, 2009, pp. 1480–1485.
- [23] J. Karger-Kocsis, L. Mészáros, T. Bárány, Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers, Journal of Materials Science, Vol. 48, No. 1, 2013, pp. 1–38.
- [24] T. Abraham, C. McMahan, Thermoplastic Elastomers: Fundamentals and Applications, in: B. Rodgers (ed.), Rubber Compounding, Chemistry and Applications, Marcel Dekker, Inc., 2004, pp. 163–238.

- [25] A. Coran, R. Patel, Thermoplastic elastomers based on elastomer/thermoplastic blends dynamically vulcanized, in: S. Al-Malaika (ed.), *Reactive Modifiers for Polymers*, Springer Netherlands, 1997, pp. 349–394.
- [26] L.W. McKeen, 2 - Introduction to Plastics and Polymers, in: L.W. McKeen (ed.), *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 21–37.
- [27] A. Farzadfar, S.N. Khorasani, S. Khalili, Blends of recycled polycarbonate and acrylonitrile–butadiene–styrene: comparing the effect of reactive compatibilizers on mechanical and morphological properties, *Polymer International*, Vol. 63, No. 1, 2014, pp. 145–150.
- [28] S.H. Lee, M. Balasubramanian, J.K. Kim, Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 5, 2007, pp. 3209–3219.
- [29] S.L. Zhang, Z.X. Xin, Z.X. Zhang, J.K. Kim, Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder, *Waste Management*, Vol. 29, No. 5, 2009, pp. 1480–1485.
- [30] S.H. Lee, M. Balasubramanian, J.K. Kim, Dynamic reaction inside co-rotating twin screw extruder. II. Waste ground rubber tire powder/polypropylene blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, No. 5, 2007, pp. 3209–3219.
- [31] S. Setz, F. Stricker, J. Kressler, T. Duschek, R. Mülhaupt, Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, No. 7, 1996, pp. 1117–1128.
- [32] X. Colom, J. Cañavate, F. Carrillo, J.J. Suñol, Effect of the particle size and acid pretreatments on compatibility and properties of recycled HDPE plastic bottles filled with ground tyre powder, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 112, No. 4, 2009, pp. 1882–1890.
- [33] T. Venter, Markets for Scrap Tires and Recycled Rubber, in: K. Sadhan, A. Isayev, K. Khait (ed.), *Rubber Recycling*, CRC Press, 2005, 19 p.
- [34] S. Ramarad, M. Khalid, C.T. Ratnam, A.L. Chuah, W. Rashmi, Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future, *Progress in Materials Science*, Vol. 72, 2015, pp. 100–140.

- [35] H. Ismail, M. Awang, M.A. Hazizan, Effect of Waste Tire Dust (WTD) Size on the Mechanical and Morphological Properties of Polypropylene/Waste Tire Dust (PP/WTD) Blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 45, No. 4, 2006, pp. 463–468.
- [36] H.M. da Costa, V.D. Ramos, W.S. da Silva, A.S. Sirqueira, Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene–propylene–diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology, *Polymer Testing*, Vol. 29, No. 5, 2010, pp. 572–578.
- [37] S. Tantayanon, S. Juikham, Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, No. 1, 2004, pp. 510–515.
- [38] S.H. Lee, A.M. Shanmugharaj, V. Sridhar, Z.X. Zhang, J.K. Kim, Preparation and characterization of polypropylene and waste tire powder modified by allylamine blends, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 20, No. 7, 2009, pp. 620–625.
- [39] U. Wagenknecht, Effects of interface reactions in compatibilised ground tyre rubber polypropylene elastomeric alloys, *Plastics, Rubber & Composites*, Vol. 35, No. 9, 2006, pp. 393–400.
- [40] G. Wen, Y. Zhang, Y. Zhang, K. Sun, Z. Chen, Vulcanization characteristics of asphalt/SBS blends in the presence of sulfur, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, No. 4, 2001, pp. 989–996.
- [41] B.M. Wood, 5 - Multifunctionality in Additive Manufacturing, in: V. Goodship, B. Middleton, R. Cherrington (ed.), *Design and Manufacture of Plastic Components for Multifunctionality*, William Andrew Publishing, Oxford, 2016, pp. 171–204.
- [42] C.K. Chua, K.F. Leong, C.S. Lim, *Rapid prototyping: principles and applications*, 2nd ed. World Scientific, Singapore, 2003, 425 p.
- [43] Where is 3D printing used? Ultimaker, verkkosivu. Saatavilla (viitattu 14.6.2016): <https://ultimaker.com/en/explore/where-is-3d-printing-used>.
- [44] B. Wendel, D. Rietzel, F. Kühnlein, R. Feulner, G. Hülner, E. Schmachtenberg, Additive Processing of Polymers, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 293, No. 10, 2008, pp. 799–809.
- [45] S. Crump, Apparatus and method for creating three-dimensional objects, U.S. Patent 5121329, Hak.nro. 07/429012, 30.10.1989, (09.06.1992), 15 p.

- [46] D. Ahn, J. Kweon, S. Kwon, J. Song, S. Lee, Representation of surface roughness in fused deposition modeling, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, No. 15–16, 2009, pp. 5593–5600.
- [47] S. Kannan, D. Senthilkumaran, K. Elangovan, Development of composite materials by rapid prototyping technology using FDM method, *Current Trends in Engineering and Technology (ICCTET)*, 2013 International Conference on, pp. 281–283.
- [48] L. Novakova-Marcincinova, J. Novak-Marcincin, J. Barna, J. Torok, Special materials used in FDM rapid prototyping technology application, 2012 IEEE 16th International Conference on Intelligent Engineering Systems (INES), pp. 73–76.
- [49] M. Saari, M. Galla, B. Cox, P. Krueger, A. Cohen, E. Richer, Additive manufacturing of soft and composite parts from thermoplastic elastomers, 2015, pp 949–958.
- [50] J. Griffey, The types of 3-D printing, *Library Technology Reports*, Vol. 50, No. 5, 2014, pp. 8–12.
- [51] Taufik M., A study of build edge profile for prediction of surface roughness in fused deposition modeling, *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME*, Vol. 138, No. 6, 2016, 11 p.
- [52] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing, second edition, in: *Additive Manufacturing Technologies: 3D Printing, Rapid Prototyping, and Direct Digital Manufacturing, Second Edition*, 2015, pp. 1–498.
- [53] K. Elkins, H. Nordby, C. Janak, R. Gray IV, H. Bohn, D. Baird, Soft elastomers for fused deposition modeling, *Proc., 8th. Solid Freeform Fabrication Symposium*, 1997, pp. 441–448.
- [54] K. Stevenson, Bowden or Direct? A Primer on Extruder Styles, Fabbaloo, verkkosivu. Saatavissa (viitattu 15.6.2016): <http://www.fabbaloo.com/blog/2015/11/11/bowden-or-direct-a-primer-on-extruder-styles>.
- [55] Q. Sun, G.M. Rizvi, C.T. Bellehumeur, P. Gu, Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments, *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 14, No. 2, 2008, pp. 72–80.
- [56] P.K. Gurralla, S.P. Regalla, Part strength evolution with bonding between filaments in fused deposition modelling, *Virtual and Physical Prototyping*, Vol. 9, No. 3, 2014, pp. 141–149.

- [57] Bakar N., Analysis on fused deposition modelling performance, *Journal of Zhejiang University: Science A*, Vol. 11, No. 12, 2010, pp. 972–977.
- [58] B. Evans, *Practical 3D printers: The science and art of 3D printing*, Apress, 2012, 332 p.
- [59] T. Grimm, Fused deposition modeling: a technology evaluation, *Time-compression technologies*, Vol. 11, No. 2, 2003, pp. 1–6.
- [60] Tulostusmateriaalit, Maker3d Oy, verkkosivu. Saatavilla (viitattu 17.6.2016): http://www.3d-tulostus.fi/epages/3dtulostus.sf/fi_FI/?ObjectPath=/Shops/20131018-11092-264846-1/Categories/Tulostusmateriaalit.
- [61] NinjaFlex®, NinjaTek, verkkosivu. Saatavilla (viitattu 17.6.2016): <http://ninjatex.com/products/ninjaxflex-filaments/>.
- [62] M. Lukić, J. Clarke, C. Tuck, W. Whittow, G. Wells, Printability of elastomer latex for additive manufacturing or 3D printing, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 133, No. 4, 2016, 7 p.
- [63] J.P. Moore, C.B. Williams, Fatigue characterization of 3D printed elastomer material, 23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2012, pp. 641–655.
- [64] K. Valtonen, DSM minisekoitin ja ruiskuvalukone, Tampereen teknillinen yliopisto, verkkosivu. Saatavilla (viitattu 13.6.2016): <http://www.tut.fi/fi/tietoa-yliopistosta/laitokset/materiaalioppi/tutkimus/tutkimuslaitteet/polymeerien-prosessointi/dsm-minisekoitin-ja-ruiskuvalukone/index.htm>.
- [65] B. Nelson, Capillary Rheometry, in: H. Lobo, J.V. Bonilla (ed.), *Handbook of Plastics Analysis*, CRC Press, 2003, 35 p.
- [66] J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2014, 696 p.
- [67] S. Kinzy, R. Falcone, Thermogravimetric Analysis of Polymers, in: H. Lobo, J.V. Bonilla (ed.), *Handbook of Plastics Analysis*, CRC Press, 2003, 18 p.
- [68] K. Fielder, A. Salamon, Practical Uses of Differential Scanning Calorimetry For Plastics, in: H. Lobo, J.V. Bonilla (ed.), *Handbook of Plastics Analysis*, CRC Press, 2003, 31 p.
- [69] R. Brown, *Handbook of polymer testing: short-term mechanical tests*, Rapra Technology, Shrewsbury, U.K., 2002, 212 p.

- [70] J.R. Davis, Tensile Testing (2), ASM International, Materials Park, US, 2004, 291 p.

LIITE A: KAPILLAARIREOMETRILLA MITATUT TULOKSET

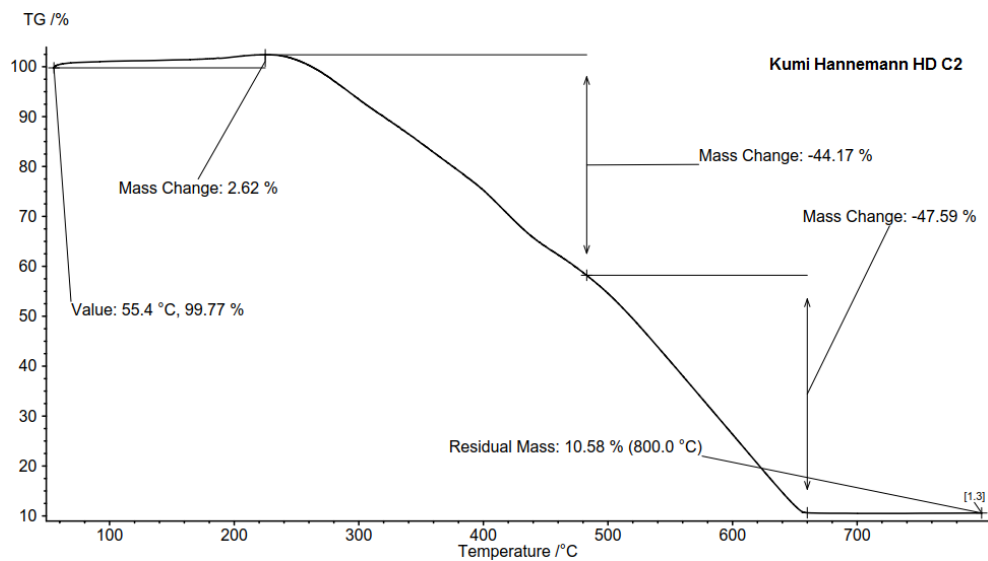
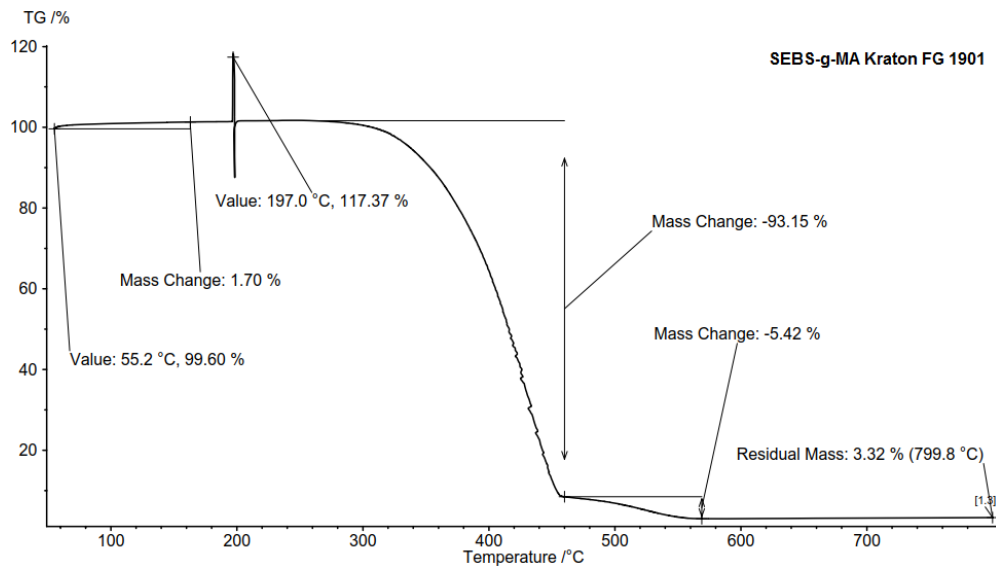
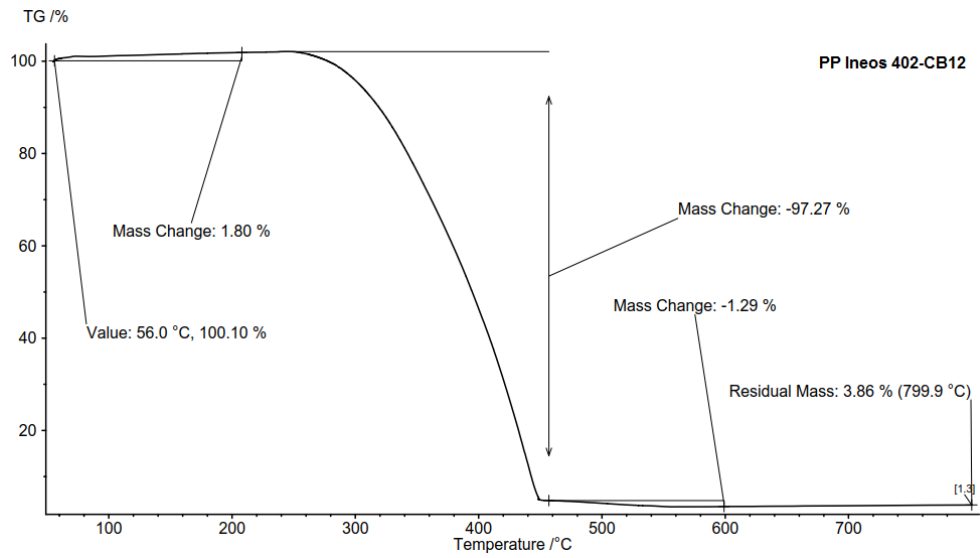
Taulukko A. Kapillaarireometrilla mitatuista arvoista lasketut näennäiset ja korjatut (Rabinowitch ja Bagley) tulokset puhtaalle polypropeenille.

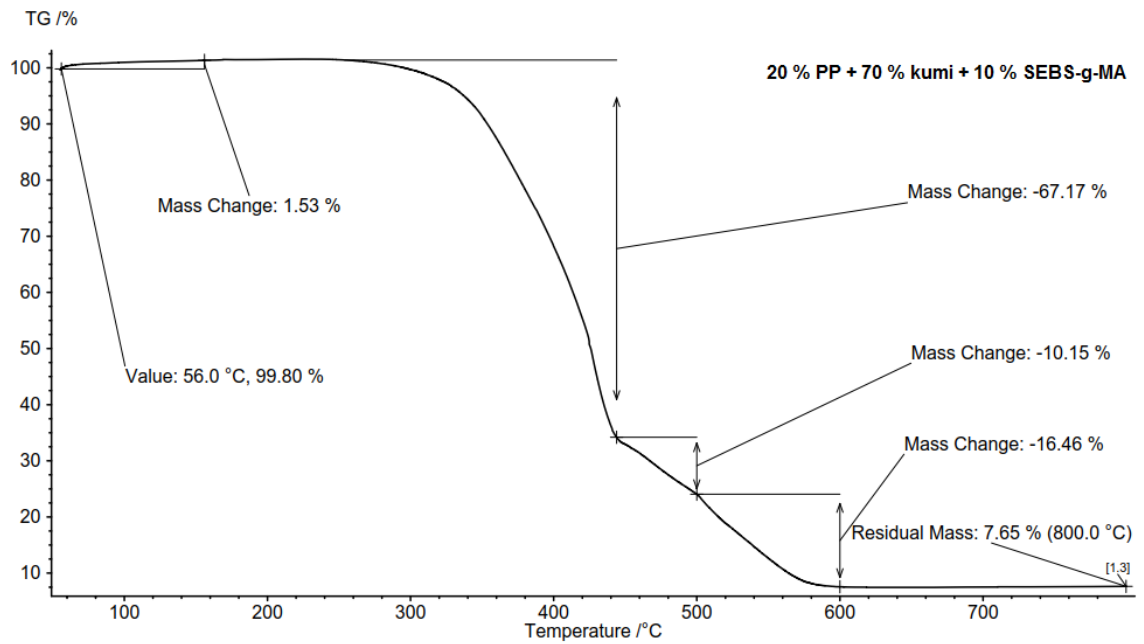
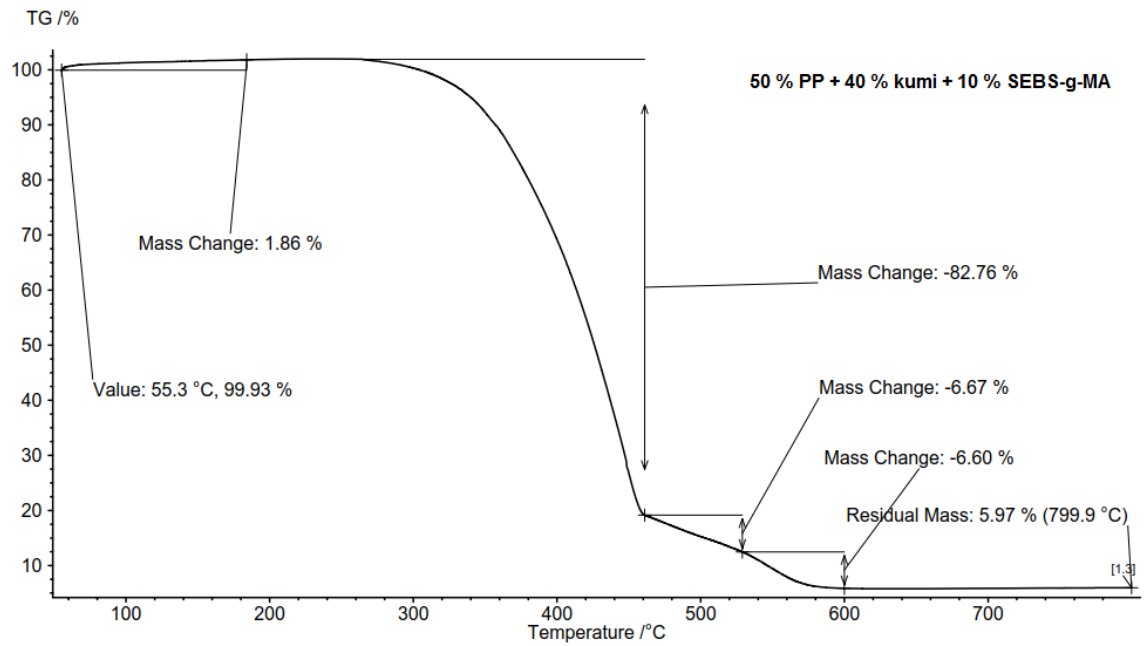
Leikkausnopeus [1/s]		Leikkausjännitys [Pa]		Viskositeetti [Pa*s]	
Näennäinen	Korjattu	Näennäinen	Korjattu	Näennäinen	Korjattu
30,0	38,1	27 300	25 300	911	665
100	134	47 800	45 100	478	336
240	382	67 200	61 000	280	160
300	449	69 600	62 600	232	139
800	1 200	103 000	91 300	129	76,1
2 400	3 880	148 000	125 000	61,5	32,3

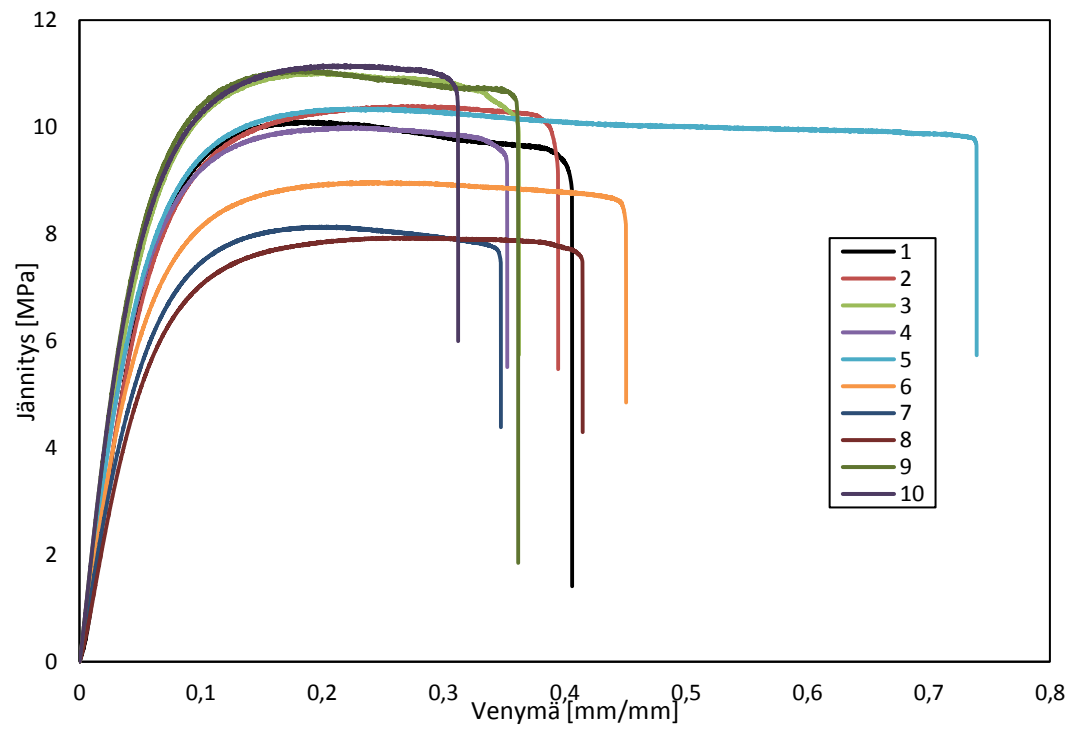
Taulukko B. Kapillaarireometrilla mitatuista arvoista lasketut näennäiset ja korjatut tulokset (Rabinowitch ja Bagley) seokselle, jossa on 40 % kierrätyskumia.

Leikkausnopeus [1/s]		Leikkausjännitys [Pa]		Viskositeetti [Pa*s]	
Näennäinen	Korjattu	Näennäinen	Korjattu	Näennäinen	Korjattu
30,0	56,4	69 000	69 000	2 300	1 220
100	197	93 200	90 000	932	458
300	543	118 000	111 000	394	204
1 000	1 630	166 000	155 000	166	95,3
3 000	4820	233 000	214 000	77,7	44,3

LIITE B: TGA:LLA MITATUT TULOKSET





LIITE C: VETOKOKEEN TULOKSET

Kuva A. Vetokokeen tulokset 40 % kierrätyskumia sisältäville filamenteille.

Taulukko C. Vetokokeen laskennalliset tulokset 40 % kierrätyskumia sisältäville filamenteille.

Näyte	Näytteen halkaisija [mm]	Myötöjännitys [MPa]	Myötövenymä [mm/mm]	Murtovenymä [mm/mm]	Kimmoduuli [MPa]
1	1,63	10,1	0,197	0,406	143
2	1,71	10,4	0,274	0,395	146
3	1,62	11,0	0,191	0,362	181
4	1,70	10,0	0,224	0,353	175
5	1,70	10,4	0,221	0,740	175
6	1,77	9,0	0,246	0,451	152
7	1,90	8,1	0,204	0,347	135
8	2,05	7,9	0,250	0,415	118
9	1,56	11,1	0,178	0,362	201
10	1,58	11,2	0,220	0,312	201
Keskiarvo	1,72	9,9	0,220	0,414	163
Keskihajonta	0,15	1,2	0,030	0,121	27,9